



# Mécanismes de dispersion de suspensions concentrées de silices nanométriques dans un élastomère : impact de la stratégie de mélange sur l'efficacité et la cinétique de dispersion

Frédéric Vincent

## ► To cite this version:

Frédéric Vincent. Mécanismes de dispersion de suspensions concentrées de silices nanométriques dans un élastomère : impact de la stratégie de mélange sur l'efficacité et la cinétique de dispersion. Autre. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2011. Français. NNT : 2011STET4018 . tel-00700743

**HAL Id: tel-00700743**

**<https://theses.hal.science/tel-00700743>**

Submitted on 23 May 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

Présentée à

L'Université Jean Monnet de Saint Etienne

Pour obtenir le di'plôme de

**DOCTEUR**

S'écialité « **CHIMIE ET SCIENCE DES MATERIAUX** »

Par

**Frédéric VINCENT**

*Mécanismes de dispersion de suspensions concentrées de silices  
nanométriques dans un élastomère : impact de la stratégie de mélange sur  
l'efficacité et la cinétique de dispersion*

Directeur de thèse : *Professeur* Jean-Charles MAJESTE

Soutenue le 4 novembre 2011, devant la commission d'examen :

M. Christian CARROT	Président du jury – Professeur – Université de Saint-Etienne
Mme Liliane BOKOBZA	Ra'``rteur – Professeur - ESPCI
M. Lionel FLANDIN	Ra'``rteur – Professeur - Université de Savoie
M. Laurent GUY	Examineur – Société RHODIA
M. Julien BERRIOT	Examineur – Société MFP MICHELIN
M. Jean Charles MAJESTE	Examineur – Professeur – Université de Saint-Etienne



## Remerciements :

Ce travail a été effectué sur le site stéphanois du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), anciennement nommé Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, à l'Université Jean Monnet à Saint Etienne.

En premier lieu, je souhaite sincèrement remercier Jean-Charles MAJESTE, professeur à l'université Jean Monnet de Saint-Etienne, dans le rôle principal du directeur de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour l'excellent encadrement qu'il m'a prodigué. Je suis franchement reconnaissant de la patience et de la volonté dont il a fait preuve lors de notre collaboration. Je le remercie enfin pour la confiance qu'il a eu à mon égard et pour sa totale immersion dans le projet.

Je suis également reconnaissant envers Christian CARROT pour son rôle de président du jury le jour de la soutenance mais aussi en tant que professeur et directeur actuel du laboratoire de l'IMP à l'Université Jean Monnet. J'ai aussi une pensée envers le professeur Jacques GUILLET, ancien directeur du LRMP, lors de mon arrivée au laboratoire en octobre 2008. Je les remercie sincèrement pour leur disponibilité et leur accueil chaleureux au sein du laboratoire.

Cette thèse faisant partie d'un projet pluridisciplinaire avec une perspective industrielle, cela implique différentes équipes académiques et plusieurs acteurs industriels. Mes remerciements vont à Sébastien NEBUT, Eric ROCHE et Lionel BARRIQUAND de la société RHODIA ainsi qu'à Floriandre VOISIN, Lucie MALOSSE et Fabien GABAURIAUD de la société MFP MICHELIN pour leur aide, leur disponibilité et leurs conseils avisés.

Je remercie vivement Mme Liliane BOKOBZA et Mr Lionel FLANDIN d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail. Je suis aussi reconnaissant envers M. Laurent GUY et Mrs. Julien BERRIOT et Bernard CANTALOUBE pour avoir accepté de juger mon travail et pour l'intérêt qu'ils lui ont porté.

Cette thèse n'aurait pu exister sans le financement du pôle de compétitivité Axelera qui regroupe des participants comme Michelin, Rhodia, le CNRS à qui j'adresse mes vifs remerciements. Un grand merci également aux autres membres du projet DURAMAT SP1.1 pour leur franche collaboration : Innocent BOUDIMBOU et Edith PEUVEREL-DIDIER du CEMEF ; Timothée DUMAS, Olivier BONNEFOY et Philippe GROSSEAU du



LPMG ; Jean-François CAUDRELIER, Juliette CAYER-BARRIOT et Denis MAZUYER du LTDS.

Je remercie aussi tous mes collègues du laboratoire IMP@UJM pour leur aide, leur attention et pour leurs conseils mais aussi pour leur amabilité. Je tiens aussi à remercier Mme Jannick DUCHER-RUMEAU et Pierre ALCOUFFE de l'INSA de Lyon pour leur aide et le temps passé (malheureusement vainement) sur mon sujet. Je souhaite remercier vivement Isabelle ANSELME BERTRAND du centre de microscopie électronique stéphanoise pour son aide et ses précieux conseils afin de réaliser les clichés par microscopie électronique en transmission.

Je garderai aussi un souvenir ineffaçable des membres du laboratoires qui ont su partager mon quotidien : ainsi, j'adresse un grand merci à tous les membres (doctorants, stagiaires, professeurs, maîtres de conférence, ingénieurs d'études, techniciens ...) du laboratoire IMP@UJM.

Je tiens à souligner la patience, la joie de vivre et le calme de mes chers collègues, et néanmoins amis, du bureau 8. Ainsi, je dis tout simplement : merci à Mélinda pour ton aide précieuse, ton écoute et ton soutien non conditionnel de fin de thèse. De même, merci Yvong pour ton positionnement toujours pointu à propos des nombreux sujets divers et variés que nous avons pu aborder ensemble.

Je salue aussi les doctorants, aussi appelés « les Pyrénéens », du bureau 9 voisin : Béa ou l'ambassadrice du pays basque, Samy le Pirate ou le brasseur toulousain et Imane pour qui le Maroc est tout simplement le plus beau pays du monde. Je me souviendrai de vos discussions vives et enrichissantes, et je vous en remercie.

Je remercie aussi Marie pour les longs entretiens qu'elle a pu m'accorder : à nous deux, je crois que nous avons réussi à percer quelques mystères de l'humanité !

Merci aussi à Céline alias Georges, Rémi le mauricien, Virgile, Tarik, Hichem, Nidal, Méral, Yvng, Sylvain, Julien, Amine, Domininico pour leur bonne humeur et leur disponibilité.

Je n'oublierai pas Gilles qui, à l'instar de McGyver, a de nombreuses fois sauvé mon PC fidèle mais vétuste : MERCI ... un jour j'espère battre le record du Speedman Serge Perroud ... Je pourrai regretter mon achat d'un MacBook Pro, puisque, ce nouvel outil de travail fiable, a mis fin à ma formation « soudure de connexion sur ordinateur » !

Je salue et remercie également Yvan l'altiligérien et Fred le manceau « exilé » à St-Genest-Malifaux. Le premier m'a permis de découvrir les nombreux et mythiques parcours

vtt dans les contreforts du Pilat, alors que le second est sérieusement remercié pour son soutien et son intérêt à propos de ma « carrière sportive ». Merci aussi à Nathalie, Corinne, Mohamed, Benoît, Cyril, Fred B et Claude pour leur gentillesse, leur collaboration technique et scientifique à mes travaux, leur disponibilité et leur franche joie de vivre.

J'adresse aussi un coucou amical à tous mes amis, entre autres aux ambertois, toulousains et lyonnais, à Darcy la « ronce » ou encore au sanglier, le grillon et Pon-pon qui roulent toujours à la TOC. Merci aussi à PH, mon fidèle lieutenant du TER, pour son véritable soutien lors de ses nombreux sommes matinaux ...

Ces remerciements ne sauraient être complets sans une pensée pour mes proches et ma famille ; et plus particulièrement envers mon frère et mes parents qui ont toujours su m'aider et m'encourager dans ces longues études ... MERCI Papa, MERCI Maman !

Enfin, je remercie surtout Val, qui partage ma vie, et qui a su me soutenir à chaque instant, m'accompagner et me motiver dans la réalisation de ce document. Je l'aime aussi pour sa présence et son soutien dans les bons comme les moins bons moments de notre existence ...

*MERCI à TOUTES et à TOUS*



***Mécanismes de dispersion de suspensions concentrées de silices  
nanométriques dans un élastomère : impact de la stratégie de mélange sur  
l'efficacité et la cinétique de dispersion***

**Résumé :**

L'objectif de ce travail est une approche pluridisciplinaire dans le but de comprendre l'impact des phénomènes microscopiques, l'interaction charge-matrice avec ou sans agent de coulage et la dispersion des charges sur les propriétés macroscopiques. La caractérisation de l'impact de la stratégie de mélange avec ou sans un agent de coulage, la cinétique, l'état final et les différents scénarii de dispersion possibles sont ainsi étudiés. L'incorporation de microsphères de silice dans une matrice SBR est réalisée dans un mélangeur interne. Finalement, la silice est dispersée à l'échelle nanométrique (10-100 nm). Les nanocomposites obtenus sont alors caractérisés par des techniques complémentaires (spectroscopie mécanique, MET, mesure du taux d'élastomère lié à la charge) dans le but de caractériser quantitativement les interactions charge-matrice et charge-charge. L'outil rhéologique est un outil très sensible pour caractériser l'évolution de la dispersion de charges dans une matrice élastomère. En particulier, le module de conservation  $G'$  montre un plateau significatif pour les faibles fréquences de déformation. Ce plateau est très sensible à l'état de dispersion ainsi qu'à la nature des interactions entre les charges. En couplant les mesures rhéologiques, l'analyse d'image faite sur des photos MET et la mesure du taux d'élastomère lié, il est possible d'établir un scénario de dispersion de la silice dans l'élastomère en fonction des conditions de mélange et de mettre en évidence les paramètres élémentaires de la dispersion impliqués. En complément, la modélisation de certains modules montre toute sa pertinence dans la caractérisation de la structure des agglomérats ou de l'évolution des interactions charge-charge au cours du mélangeage. Enfin, la dimension fractale des réseaux de charges obtenus est déterminée à partir de nos descripteurs de la dispersion.

**Mot-clé :** dispersion, nanocomposite, mélangeur interne, rhéologie dynamique, taux d'élastomère lié, MET, silice, agent de coulage, fractalité, réseau de charge.

**Abstract:**

Filler dispersion in an elastomeric matrix, states and mechanisms of dispersion had to be investigated throughout the mixing process. This work focuses on a multidisciplinary approach to understand how microscopic phenomena, like rubber-filler interaction or filler dispersions, affect macroscopic properties such as rheological behavior. The incorporation of silica is realized in an internal mixer under temperature control. Finally, silica is dispersed at the nanoscale (10-100 nm). Afterwards, nanocomposites are characterized using complementary techniques in order to discuss quantitatively the nature of rubber-filler and filler-filler interactions and their effect on rheological properties. Thus, the global evolution of dispersion during the mixing is understood through these various tests. Different mechanisms in the dispersion have been observed. First, intense particle size reduction occurs at the earliest mixing times. Then, the aggregate size does not change while the amount of physically bound rubber at the surface of aggregate increases and levels off. For some silica, a second dispersion stage has been observed after the diffusion of the elastomer to the core of the aggregates. Rheology has showed to be a very sensitive tool to characterize the evolution of the dispersion in the system. Particularly, the complex shear modulus exhibits a significant plateau ( $G'$ ), at low frequency, which is very sensitive to the dispersion state and the nature of the interaction between the fillers. There is a striking correlation between the value of plateau  $G'$  and the bound rubber content. Finally, a dispersion scenario has been established and fundamental interaction parameters have been identified.

**Key words:** dispersion, nanocomposite, internal mixer, mixing time, dynamical rheology, bound rubber, TEM, silica, elastomer.

# Tables des matières

<b>INTRODUCTION</b>	<b>19</b>
1. Introduction générale	19
2. L'utilisation de silice comme charge renforçante des caoutchoucs	21
3. Contexte	22
4. Objectifs et démarche du projet de thèse	25
<b>CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE GENERALE</b>	<b>29</b>
1. Etude des mécanismes de dispersion	29
1.1 La rupture	31
1.2 L'érosion	32
1.3 Le délitage de la charge après infiltration de la matrice	33
1.4 La collision et effet de la concentration en charge	34
2. Modélisation de la dispersion	36
3. Etudes des interactions charge-charge	37
4. Généralités sur les mélanges de charges dans les matrices polymères	40
4.1 Renforcement des élastomères	40
4.2 Les mélanges pour les pneumatiques : relation formulation / propriétés	41
4.3 Procédés de mélangeage utilisés	42
4.3.1 Mélangeage obtenu en mélangeur interne	42
4.3.2 Protocole de mélangeage	43
5. Matériaux de l'étude	45
5.1 Charge minérale : la silice	45
5.1.1 La silice dans l'industrie du pneumatique	45
5.1.2 Synthèse industrielle	48
5.1.3 Aspects physico-chimique et propriétés structurales	50
5.2 L'élastomère	55
5.3 L'agent de couplage	58
5.3.1 Rôle global de l'agent de couplage	58
5.3.2 Effet du greffage de la silice par un agent de couplage sur la dispersion	60
5.3.3 Recouvrement chimique de la charge par un agent de couplage	62
5.3.4 Effets des conditions opératoires sur le greffage de l'agent de couplage	65
6. Caractérisation des systèmes chargés	68
6.1 Microscopie Electronique en Transmission	69
6.2 Taux d'élastomère lié	71
6.3 Rhéologie dynamique	73
6.4 Spectroscopie infrarouge	76
6.5 Autres techniques d'analyses	77
7. Conclusion	77
<b>CHAPITRE 2 : PROCEDES DE MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATIONS DES NANOCOMPOSITES</b>	<b>81</b>

<b>1. Caractérisation des matériaux de l'étude</b>	<b>81</b>
1.1 La charge minérale : la silice	81
1.2 L'élastomère : le SBR	85
1.2.1 Définitions	85
1.2.2 Caractérisation et comportement de la matrice SBR	86
1.2.3 Quantification de la dégradation de la matrice SBR lors du mélange	87
1.3 L'Agent de couplage : le TESPT	92
<b>2. Procédé de mélanges</b>	<b>93</b>
2.1 Le mélangeur interne	93
2.2 Protocole de mélangeage	95
<b>3. Méthodes de caractérisation de l'état de dispersion du nanocomposite</b>	<b>97</b>
3.1 Microscopie électronique en transmission	97
3.2 Taux d'élastomère lié à la charge	99
3.3 Rhéologie dynamique	101
3.3.1 Balayage en déformation	101
3.3.2 Balayage en fréquence	102
3.4 Spectroscopie FTIR	103
<b>CHAPITRE 3 : ETUDE CINETIQUE DE LA DISPERSION</b>	<b>109</b>
<b>1. Caractérisation du nanocomposite au cours du temps de mélange</b>	<b>109</b>
1.1 Caractérisation de la dispersion par l'outil rhéologique	109
1.2 Analyse des interactions charge-matrice : mesure du taux d'élastomère lié	114
1.2.1 Cinétique d'adsorption du SBR à la charge	114
1.2.2 Caractérisation de la nature de l'interphase par spectroscopie FTIR.	116
1.3 Rupture des agglomérats en agrégats	118
1.3.1 Mesure de la taille des agglomérats	118
1.3.2 Mesure de la taille des agrégats	119
1.4 Influence de l'élastomère lié sur le module $G_e$	121
1.5 Bilan sur le scénario de dispersion	122
<b>2. Rôle de la température du mélangeage</b>	<b>125</b>
<b>3. Influence du taux de cisaillement sur la dispersion</b>	<b>130</b>
3.1 Taux de cisaillement constant lors du mélangeage	131
3.2 Modification du taux de cisaillement après dispersion de la silice	135
<b>4. Influence de l'élastomère lié sur la dispersion</b>	<b>141</b>
<b>5. Influence des propriétés physico-chimiques des silices sur la dispersion</b>	<b>147</b>
<b>6. Dispersion après broyage d'une silice non industrielle</b>	<b>156</b>
<b>7. Effet du taux de charge sur la dispersion</b>	<b>158</b>
<b>8. Conclusion</b>	<b>166</b>
<b>CHAPITRE 4 : STRUCTURE DU RESEAU DE CHARGE ET MODELISATION</b>	<b>171</b>
<b>1. Définitions des paramètres élémentaires de dispersion</b>	<b>171</b>
1.1 Surface d'adsorption du SBR à la charge	171
1.2 Energie surfacique de cohésion	175
1.2.1 Estimation de l'énergie surfacique de cohésion à partir des données physico-chimiques	176
1.2.2 Estimation de l'énergie surfacique de cohésion via le module $G_e^\circ$	177
1.2.3 Discussion sur les énergies surfacique de cohésion	180
1.3 Corrélation entre paramètres élémentaires de la dispersion pour les silices	186

<b>2. Fractalité d'un système chargé</b>	<b>188</b>
2.1 Définition de la dimension fractale des systèmes chargés	188
2.2 Détermination de la dimension fractale	191
2.3 Calcul des paramètres élémentaires de dispersion en considérant l'arrangement fractal	195
<b>3. Modélisation de l'évolution du module <math>G_e(t)</math></b>	<b>197</b>
3.1 Définition de la modélisation pour les silices industrielles	197
3.2 Modélisation après modification du taux de cisaillement	201
3.3 Modélisation des silices montrant une dispersion secondaire	203
3.4 Influence du taux d'élastomère lié sur les paramètres élémentaires de dispersion	204
<b>4. Modélisation des comportements des systèmes chargés à grande déformation</b>	<b>207</b>
4.1 Modification du modèle de Leonov	207
4.1.1 Description du modèle de Leonov	207
4.1.2 Modification du modèle de Leonov	210
4.2 Application du modèle au système chargé silice / SBR	214
<b>5. Conclusion</b>	<b>219</b>
 <b>CHAPITRE 5 : DISPERSION EN PRESENCE D'UN AGENT DE COUPLAGE</b>	 <b>223</b>
<b>1. Protocoles et méthodes de caractérisations utilisés</b>	<b>223</b>
1.1 Procédé de mélangeage	223
1.2 Stabilité de l'agent de couplage	226
1.3 Caractérisation de l'interphase	228
<b>2. Cinétique de dispersion en présence d'un agent de couplage pour des mélanges classiques</b>	<b>230</b>
2.1 Utilisation des descripteurs de dispersion	231
2.2 Modélisation et paramètres élémentaires	237
<b>3. Compétition entre chimisorption du TESPT et physisorption du SBR à la charge</b>	<b>240</b>
3.1. Effet de la concentration en agent de couplage sur la dispersion	241
3.2 Excès de l'agent de couplage	243
3.3 Introduction primaire de l'agent de couplage sur la silice	249
3.4 Introduction primaire de l'agent de couplage dans la matrice	254
<b>4. Conclusion</b>	<b>266</b>
 <b>CONCLUSION GENERALE</b>	 <b>271</b>
 <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	 <b>277</b>





# Tables des illustrations

Figure 1 : Schéma d'un pneumatique radial. Extrait de <a href="http://www.infovisual.info">www.infovisual.info</a>	20
Figure 2 : Dispersion de la silice en fonction de l'échelle [KOH 05]	21
Figure 3 : Illustration des phénomènes de rupture et d'érosion [SEY 99]	30
Figure 4 : Mécanismes de dispersion identifiés dans la littérature [ROU 08]	30
Figure 5 : Dispersion des charges dans le SBR pour a) 55 pce de silice et b) 27 pce de silice [LAP 99].	35
Figure 6 : Schéma représentant les quatre types d'interactions [CAR 07]	38
Figure 7 : Allure de la courbe de puissance dans un mélange polymère/noir de carbone [COT 84]	40
Figure 8 : Représentation schématique des états de dispersion et de distribution. Selon [MAN 97]	42
Figure 9 : Domaines de fréquence pour l'utilisation des pneumatiques [GUY 08]	46
Figure 10 : Domaines de fréquence pour l'utilisation des pneumatiques [MIC 02]	47
Figure 11 : Schéma représentatif de la cohésion de la silice dans un agrégat [CHO 04]	50
Figure 12 : Schéma représentant la surface de la silice [LEG 98]	50
Figure 13 : Schéma représentant les différentes structures de la silice à différentes échelles [ROU 08]	51
Figure 14 : Illustration des notions de surface spécifique et de structure [CAN 08]	52
Figure 15 : Microstructure du copolymère Styrène Butadiène (SBR), selon Encyclopedia Britanica	57
Figure 16 : Schéma du mécanisme d'action d'un agent de couplage [MIC 02]	59
Figure 17 : Schéma des réactions du TESPT. Selon [LAP 99]	59
Figure 18 : Image MET, dispersion avec ou sans agent de couplage [LOP 05]	60
Figure 19 : Observation de la dispersion des charges à 55 pce dans le SBR [LAP 99]	61
Figure 20 : Cinétiques d'érosion d'une silice traitée et d'une silice non-traitée [SCU 01]	61
Figure 21 : Illustration du greffage du silane sur la surface d'un pore de silice [ROU 08]	64
Figure 22 : Suivi de la silanisation en fonction de la température de réaction, [HUN 98]	66
Figure 23 : Suivi de la réaction de greffage du TESPT, influence du taux de TESPT, [HUN 98]	67
Figure 24 : Suivi de la taille des agglomérats en fonction du temps de mélangeage [WHI 06]	68
Figure 25 : Etude de l'effet de projection en 2D d'un objet en 3D [COR 05]	70
Figure 26 : Etude de l'effet de projection en 2D (a) d'un réseau de charge en 3D (b) [MEL 02]	71
Figure 27 : Modules de conservation $G'$ à différents taux de charges, silices mélangées au PDMS [GAL 11]	75
Figure 28 : Images MEB des micropertes de silice industrielles	81
Figure 29 : Mesures de la densité apparente de la silice Z1115MP	83
Figure 30 : Distribution des tailles de pores pour la Z1115MP et la Z1165MP	83
Figure 31 : Distribution granulométriques des silices industrielles Z1115MP et Z1165MP	84
Figure 32 : Stabilité thermique du SBR	86
Figure 33 : Modules $G'$ et $G''$ du SBR, obtenus lors de balayages en fréquence	87
Figure 34 : Influence du malaxage en mélangeur interne sur le SBR, balayage en fréquence	88
Figure 35 : Analyse GPC du SBR malaxé à 32 ou 50 rotations par minute	89
Figure 36 : Analyse par GPC du comportement du SBR chargé par la silice	90
Figure 37 : Influence du pressage des échantillons sur le module de conservation $G'$	91
Figure 38 : Observation de la stabilité de l'échantillon en fonction du temps après la mise en forme	91
Figure 39 : Formule semi-développée du TESPT	92
Figure 40 : Schéma de principe d'un mélangeur interne extrait de [COL 04]	94
Figure 41 : Frise chronologique représentant les étapes lors du mélangeage	96
Figure 42 : Evolutions des paramètres de mélangeage pour un essai, 30% massique Z1115MP	96
Figure 43 : Exemple de traitement d'image (silice Si153 – 10min) par le logiciel GIMP	98
Figure 44 : Balayage en déformation : modules $G'$ et $G''$ , SBR seul	102
Figure 45 : Données obtenues à partir d'un balayage en fréquence, 30% massique de Si170	103
Figure 46 : Spectre FTIR de l'agent de couplage TESPT	104
Figure 47 : Spectre FTIR du SBR	104
Figure 48 : Module de conservation $G'$ (balayages en fréquence) à divers temps de mélange, Z1165MP	110
Figure 49 : Mesure du facteur de perte $\tan \delta$ , en fonction de la fréquence, 30% massique Z1165MP	111

Figure 50 : Variation du module $G_e$ en fonction du temps de mélangeage pour les silices industrielles	111
Figure 51 : Mesures des modules $G'$ à divers temps de mélanges, balayages en déformation, Z1165MP	113
Figure 52 : Mesure du %BdR en fonction du temps de mélange, silice Z1165MP	115
Figure 53 : Modélisation de l'évolution du %BdR= $f(\text{temps})$ , silice Z1165MP	116
Figure 54 : Analyse en spectroscopie FTIR de l'élastomère lié à la silice Z1165MP	117
Figure 55 : Mesure de la taille des agglomérats en fonction du temps de mélange, 30% silice Z1165MP	118
Figure 56 : Evolution des rayons moyen $R_n(t)$ et $R_v(t)$ des agrégats, 30% silice Z1165MP	121
Figure 57 : Corrélation entre le module $G_e$ et le taux de SBR lié, silice Z1165MP	121
Figure 58 : Suivi des paramètres de mélangeage à 80°C ou 130°C, 20% silice Z1165MP	125
Figure 59 : Influence de la température de mélangeage sur l'évolution du module $G_e$ , silice Z1165MP	126
Figure 60 : Influence de la température de mélangeage sur l'évolution du %BdR, silice Z1165MP	128
Figure 61 : Mesure du module $G'$ , influence de la température, Z1165MP	129
Figure 62 : Mesure des module $G'$ (a) et $G''$ (b), influence de la température de mélangeage, Z1165MP	129
Figure 63 : Evolution du module $G_e(t)$ à différentes vitesses de rotations, silice Z1115MP	131
Figure 64 : Mesure de l'évolution de %BdR(t), influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP	133
Figure 65 : Mesure du rayon moyen $R_n$ des agrégats, influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP	134
Figure 66 : Suivi des paramètres de mélange : Couple, à 5 rpm après $G_{e_{max}}$ , silice Z1115MP	135
Figure 67 : Mesure des modules $G_e(t)$ (a) et $G_e(\text{cycles})$ (b), Z1115MP, influence des rpm après $G_{e_{max}}$	137
Figure 68 : Mesure du %BdR, modification des rpm après $G_{e_{max}}$ , silice Z1115MP	138
Figure 69 : Mesure du %BdR(t), avec ou sans arrêt des rpm après $G_{e_{max}}$ , silice Z1115MP	139
Figure 70 : Mesure du module $G_e(t)$ , avec ou sans arrêt des rpm après $G_{e_{max}}$ , silice Z1115MP	140
Figure 71 : Suivi du mélangeage (T°C, couple, rpm), arrêt des rpm à 3 min, silice Z1165MP	141
Figure 72 : Mesure du rayon moyen $R_n(t)$ , arrêt des rpm à 1 ou 3 minutes, silice Z1165MP	143
Figure 73 : Mesure du module $G_e(t)$ , arrêt des rpm à 1 ou 3 minutes, silice Z1165MP	144
Figure 74 : Mesure du %BdR(t), arrêt des rpm à 1 (a) ou 3 minutes (b), silice Z1165MP	145
Figure 75 : Suivi des paramètres de mélangeage (T°C, couple, rpm), silice Z1165MP ou Z1115MP	147
Figure 76 : Mesure des modules $G_e(t)$ pour chacune des silices de l'étude.	148
Figure 77 : Mesure des modules $G'$ (a) et $G''$ (b), balayage en déformation, silice Z1115MP ou Z1165MP	149
Figure 78 : Mesure du module $G_e(t)$ , silice Si200	150
Figure 79 : Mesure des modules $G''$ au cours du mélangeage, balayage en déformation, Si200	151
Figure 80 : Mesure du %BdR(t) pour chacune des silices de l'étude	152
Figure 81 : Mesure du rayon moyen en nombre $R_n(t)$ pour chacune des silices de l'étude	153
Figure 82 : Mesure du rayon moyen en nombre $R_n(t)$ au temps courts pour chacune des silices de l'étude	154
Figure 83 : Mesure du module $G_e(t)$ , influence d'un pré-broyage de la silice Si163	157
Figure 84 : Mesure des modules $G''$ , balayage en déformation, silice Si163 pré-broyée	157
Figure 85 : Images en MET, influence du taux de charge, silice Z1165MP	159
Figure 86 : Mesure du rayon moyen $R_n$ en fonction du taux de charge, silice Z1165MP	160
Figure 87 : Mesure des modules $G'$ , balayage en fréquence, influence taux de charge, Z1165MP	161
Figure 88 : Mesure du %BdR, influence du taux de charge, silice Z1165MP	162
Figure 89 : Mesure du $R_n(t)$ , influence du taux de charge, silice Z1165MP	163
Figure 90 : Mesure du module $G_e(t)$ , influence du taux de charge, silice Z1165MP	163
Figure 91 : Mesure du %BdR(t), influence du taux de charge, silice Z1165MP	164
Figure 92 : Coefficient de l'élastomère lié relatif, silice Z1165MP	165
Figure 93 : Schéma de l'adsorption du SBR à la silice ( $S_{mol}$ )	173
Figure 94 : MET, Différenciation entre agrégat et cluster d'agrégats, silice Z1165MP	182
Figure 95 : Schéma représentant le type d'arrangement des silices : fractal ou compact	182
Figure 96 : Evolution du $S_{mol}$ , influence du taux de charge, silice Z1165MP	184
Figure 97 : Evolution de l'énergie surfacique de cohésion en fonction du taux de Z1165MP	185
Figure 98 : Influence du pH sur $S_{mol}$ (a) et $E_{\text{surfacique cohésion}}$ (b)	187
Figure 99 : Corrélation entre le module $G_e$ et la fraction volumique	191
Figure 100 : Variation du coefficient $\alpha$ relié à la fractalité avec la fraction volumique, Z1165MP	193
Figure 101 : Mesure du coefficient $\alpha$ relié à la fractalité au cours du mélangeage	193

Figure 102 : Modélisation du module $G_e(t)$ , silice Z1115MP	200
Figure 103 : Modélisation du module $G_e(t)$ , influence du type de silice	200
Figure 104 : Modélisation du module $G_e(t)$ , influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP	202
Figure 105 : Modélisation du module $G_e(t)$ , silice présentant une dispersion secondaire, Si163	203
Figure 106 : Corrélation module $G_e$ et %BdR, influence d'une pause dans le mélangeage	205
Figure 107 : Schéma présentant le principe de rupture des agglomérats selon Leonov	208
Figure 108 : Schéma présentant le réarrangement des particules au sein d'un agrégat	211
Figure 109 : Schéma présentant les réarrangements successifs au sein d'un agglomérat	211
Figure 110 : Modélisation des modules de perte $G''$ lors d'un balayage en déformation	213
Figure 111 : Modélisation du module de perte $G''$ , balayage en déformation, silice Z1165MP	214
Figure 112 : Corrélation entre contrainte de rupture et rayon moyen des agglomérats, Z1165MP	215
Figure 113 : Contrainte à rupture en fonction du rayon des charges [BOU 11]	216
Figure 114 : Frise chronologique des stratégies de mélange concernant l'introduction du TESPT	224
Figure 115 : Evolution du couple, Z1115MP avec ou sans TESPT	225
Figure 116 : Spectre FTIR, 50 minutes de mélange en présence d'agent de couplage	227
Figure 117 : Mesure du %BdR(t), comparaison entre THF et toluène, silices industrielles	230
Figure 118 : Mesure du module $G_e(t)$ , influence de l'agent de couplage, Z1165MP	231
Figure 119 : Images MET, sans TESPT (a) et avec TESPT (b), silice Z1115MP	232
Figure 120 : Evolution du rayon moyen en nombre des agrégats, impact du TESPT	233
Figure 121 : Evolution de $R_n(t)$ , présence ou non du TESPT, silices industrielles	233
Figure 122 : Mesure du $G_e(t)$ en présence d'agent de couplage	234
Figure 123 : Mesure des %BdR(t) en présence d'agent de couplage	235
Figure 124 : Corrélation entre $G_e(t)$ et %BdR(t) en présence de TESPT	237
Figure 125 : Mesure du module $G'$ , taux de TESPT, balayage en fréquence, silice Z1115MP	242
Figure 126 : Mesure des module $G'$ , balayage en fréquence, excès de TESPT, silice Z1115MP	244
Figure 127 : Mesure des modules $G''$ et $G'$ , balayage en déformation, excès de TESPT, Z1115MP	247
Figure 128 : Mesure des $R_n(t)$ . Influence du TESPT en excès, silice Z1115MP	248
Figure 129 : Mesure des $R_n(t)$ , influence du type d'introduction du TESPT, silice Z1115MP	251
Figure 130 : Rhéologie dynamique non-linéaire, introduction du TESPT sur la silice Z1115MP	252
Figure 131 : Mesure du module $G_e(t)$ , influence du mode d'introduction du TESPT, Z1115MP	253
Figure 132 : Mesure de $G_e(t)$ , influence d'un pré-malaxage long SBR et TESPT, silice Z1165MP	255
Figure 133 : Mesure du module $G_e(t)$ pour toutes les silices utilisées avec ou sans TESPT	257
Figure 134 : Modules $G'$ et $G''$ , balayage en déformation, pré-mélangeage du TESPT, Z1115MP	257
Figure 135 : Mesure des %BdR(t), influence du pré-mélangeage, silice Z1115MP	259
Figure 136 : Corrélation entre $G_e(t)$ et %BdR(t) : influence de l'agent de couplage TESPT	261
Figure 137 : Comparaison des énergies surfaciques de cohésion, influence du mélangeage	262
Figure 138 : Schéma de la rupture des agglomérats, présence de TESPT ( $Si^{69}$ ), Z1115MP et Si177	264
Figure 139 : Schéma de la rupture des agglomérats, présence de TESPT ( $Si^{69}$ ), silice Z1165MP	265

## Tableaux

Tableau 1 : Exemple de composition de mélange pour la bande de roulement des pneumatiques [CAN 08]....	44
Tableau 2 : Exemple d'un protocole de mélangeage industriel, fourni par Michelin [GUY 05].....	45
Tableau 3 : Résistances à la rupture de vulcanisats, influence du taux de silane [SAE 05].....	66
Tableau 4 : Définitions de l'outil rhéologique destiné à l'étude des systèmes chargés.....	76
Tableau 5 : Caractéristiques physiques des silices industrielles Z1115MP et Z1165MP.....	82
Tableau 6 : Mesures physico-chimiques des différentes silices utilisées pour l'étude.....	85
Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques de la matrice SBR.....	85
Tableau 8 : Données physico-chimiques de l'agent de couplage TESPT fourni par Evonik Degussa GmbH.....	93
Tableau 9 : Exemple de résultats sur le taux d'élastomère lié.....	100
Tableau 10 : Bandes caractéristiques de nos matériaux en spectroscopie FTIR.....	105
Tableau 11 : Bilan des informations obtenues au MET (agrégats et agglomérats), silice Z1165MP.....	120
Tableau 12 : Résumé des scénarios et mécanismes de dispersion de la silice Z1165MP.....	124
Tableau 13 : Influence d'une modification du taux de cisaillement sur le module $G_e(t)$ , 30% silice Z115MP.....	132
Tableau 14 : Etude de la constante $k$ en fonction du taux de cisaillement.....	133
Tableau 15 : Correspondance entre fraction massique et fraction volumique, silices Z1165MP.....	159
Tableau 16 : Calcul du coefficient de l'élastomère lié relatif, silice Z1165MP.....	162
Tableau 17 : Valeurs du paramètre $S_{mol}$ pour chacune des silices.....	174
Tableau 18 : Valeurs des paramètres $S_{mol}$ à différents taux de cisaillement.....	174
Tableau 19 : Données physico-chimiques de la silice Z1165MP.....	176
Tableau 20 : Valeurs des énergies surfaciques de cohésion pour chacune des silices.....	180
Tableau 21 : Valeurs des énergies surfacique de cohésion à différents taux de cisaillement.....	181
Tableau 22 : Valeurs des paramètres élémentaires, influence du taux de charge, silice Z1165MP.....	183
Tableau 23 : Valeurs des paramètres élémentaires de la dispersion, toutes les silices.....	186
Tableau 24 : Dimension fractale estimée pour chacune des silices étudiées.....	194
Tableau 25 : Energies surfaciques de cohésion, calculées en considérant l'arrangement fractal.....	196
Tableau 26 : Ajustement du $\tau_d$ , silice Z1115MP et Z1165MP.....	201
Tableau 27 : Ajustement du $\tau_d$ , influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP.....	202
Tableau 28 : Ajustement des silices des $\tau_d$ des silices pilotes.....	204
Tableau 29 : Paramètres élémentaires, influence d'une pause dans le mélangeage.....	206
Tableau 30 : Données associées à la ruptures des agglomérats, 35% massique Z1165MP.....	215
Tableau 31 : Données associées à la rupture des agglomérats, silice Si163.....	217
Tableau 32 : Caractéristiques des solvants lors des mesures de %BdR.....	229
Tableau 33 : Comparatif des mélanges avec ou sans agent de couplage.....	236
Tableau 34 : Paramètres élémentaires, influence de l'agent de couplage TESPT.....	238
Tableau 35 : Stratégies de mélanges réalisées avec l'agent de couplage (TESPT).....	240
Tableau 36 : Taux d'agent de couplage introduit dans les mélanges.....	241
Tableau 37 : Mesures des %BdR, influence du TESPT en excès, silice Z1115MP.....	243
Tableau 38 : Principe de la chimisorption du TESPT sur la silice au cours du mélange.....	246
Tableau 39 : Mesures des %BdR, introduction TESPT via acétone, silice Z1115MP.....	250
Tableau 40 : Coordonnées des pics sur le module $G_e(t)$ , différents mélanges.....	256
Tableau 41 : Mesure des %BdR, introduction primaire du TESPT dans la matrice, Z1115MP.....	258
Tableau 42 : Mesure des %BdR, introduction primaire du TESPT avec SBR, Z1165MP et Si177.....	259
Tableau 43 : Ajustement des $\tau_d$ en fonction du mode de mélangeage, silice Z1165MP.....	260
Tableau 44 : Paramètres élémentaires, toutes les silices mélangées avec l'agent de couplage.....	262
Tableau 45 : Mode et cinétique de rupture des silices.....	264

# INTRODUCTION



## Introduction

### 1. Introduction générale

Les matériaux caoutchouteux ont déjà une longue histoire face à l'utilisation que l'homme moderne. Les premiers à travailler sur les caoutchoucs furent les anciens, puis les mésoaméricains qui, vers 1600 avant J-C, avaient développé des matériaux à base de caoutchoucs naturels. Ceux-ci ont anticipé le développement du procédé de vulcanisation avec 3500 ans d'avance sur notre époque ! Leurs confections étaient entre autres des balles caoutchouteuses solides, des figurines creuses humaines, des équipements pour les manches en bois des haches de pierre ...

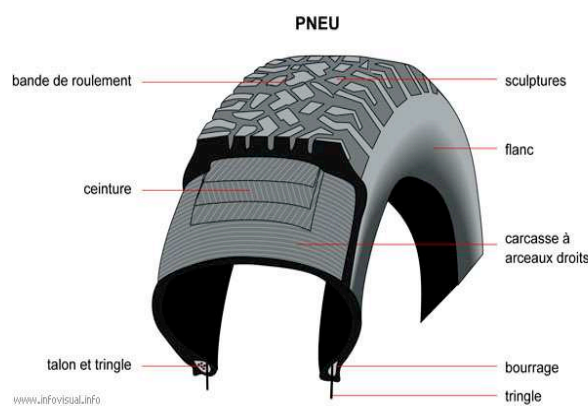
L'utilisation de charges renforçantes, spécialement du noir de carbone, couplées à des accélérateurs sulfureux de vulcanisation, reste comme la technique fondamentale permettant d'aboutir à une multitude de propriétés mécaniques requises pour une large majorité des produits caoutchouteux modernes. L'augmentation du renforcement des matériaux caoutchouteux a symbolisé l'augmentation de leur rigidité, des modules et de l'énergie de rupture. Mais le renforcement des élastomères c'est aussi de nets progrès en termes de résistances : à la déchirure, à la traction, à la fissuration, au vieillissement et à l'abrasion [DAN 75]. En conséquence, une définition pratique du renforcement est l'augmentation de la durée de vie des articles caoutchouteux utiles dans une large variété de domaines. La principale application des matériaux caoutchouteux reste la résistance à la fatigue dynamique. D'où l'utilisation de charges renforçantes dans les élastomères destinés aux pneumatiques. La fatigue dynamique est en effet le principal facteur de l'usure de la bande de roulement d'un pneumatique.

Un pneumatique est un produit complexe de haute technologie qui rassemble plus de 200 matériaux. Il est constitué d'une enveloppe qui comprend plusieurs éléments essentiels [MIC 02]:

- La bande de roulement est la partie du pneumatique en contact avec le sol qui constitue la "structure" pour évacuer l'eau. Le mélange qui la constitue doit être adhérent sur tous types de sols, résister à l'usure, à l'abrasion et doit s'échauffer faiblement,



- Les flancs sont les parties latérales du pneumatique. Ils sont résistants aux déformations répétées, à la déchirure et aux attaques chimiques de l'oxygène et de l'ozone.
- La carcasse est le support de la bande de roulement. Elle est constituée de nappes en acier et en nylon enrobées de caoutchouc. L'ensemble appelé ceinture assure la résistance à l'étirement du pneumatique sous l'effet de la centrifugation ou du gonflage,
- La zone d'accrochage en forme de talon assure la liaison mécanique entre la jante et le pneumatique. Elle est constituée d'une tringle formée d'un enroulement de câbles d'acier à haute résistance enrobés d'une gomme de remblissage. Le schéma de la Figure 1 représente les différentes parties du pneumatique que nous venons de définir.



**Figure 1 : Schéma d'un pneumatique radial. Extrait de *www.infovisual.info***

La bande de roulement des pneumatiques pour automobiles est composée d'une matrice élastomère de SBR. Celle-ci est renforcée conjointement par deux types de charges inorganiques selon le type de pneu souhaité : le noir de carbone (génie civil) ou la silice (sport, tourisme). La fabrication de la bande de roulement du pneu étant obtenue par simple mélangeage de la matrice avec les charges. Le mélange est une étape primordiale lors de la mise en œuvre du nanocomposite puisque c'est lors de cette dispersion des charges que les propriétés futures intrinsèques au pneumatique s'établissent. Après l'étape de mélangeage, le matériau destiné au pneumatique est vulcanisé, entraînant ainsi une impossibilité de modifier les propriétés. Le mélangeage du caoutchouc synthétique avec la charge inorganique silice est une étape clef dans le procédé de fabrication d'un pneumatique. Les dispersions de charges donnent parfois des réseaux de charges ou réseaux inter-articulaire. Initialement on part d'agglomérats qui sont brisés pour devenir des agrégats lors du mélangeage. Ces agrégats peuvent alors s'assembler grâce aux interactions charge – charge et ainsi former un réseau de charge. Comme le montre le schéma de la Figure 2, les articles élémentaires ou les agrégats de silices peuvent avoir une interaction. Lors de la dispersion de silice dans une

matrice élastomère, de l'élastomère peut se lier physiquement à la charge afin de former l'interface [LEB 01] du nanocomposite.

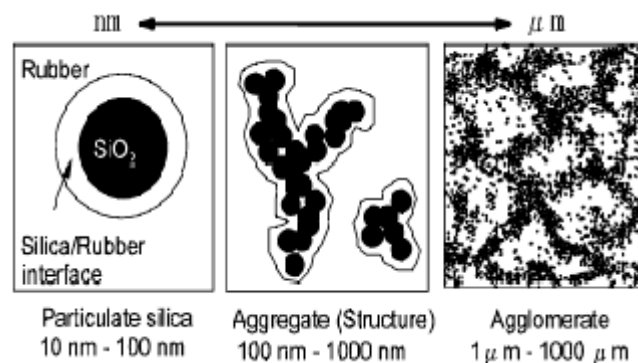


Figure 2 : Dispersion de la silice en fonction de l'échelle [KOH 05]

## 2. L'utilisation de silice comme charge renforçante des caoutchoucs

Généralement les produits commerciaux à base de caoutchouc sont des composites comportant des charges inorganiques à l'échelle nanométrique : on parle alors de nanocomposites. Le procédé de mélangeage est appelé la dispersion, cela correspond à l'inclusion de particules solides appelées charges dans un matériau plus malléable nommé matrice. Le fait de renforcer les matériaux polymères avec des charges nanométriques est un concept tout nouveau mais revêt une importance primordiale aujourd'hui. Tout ceci dans un but d'amélioration continue en termes de réduction, durabilité, coût et performance du matériau manufacturé. L'addition de nano-charges telle que la silice à un élastomère est une forte valeur ajoutée pour le matériau puisque ce dernier connaît une forte amélioration de ses performances finales. La charge a pour principal effet un renforcement mécanique et celui-ci dépend énormément de la qualité de la dispersion de la charge. La silice est utilisée comme charge renforçante en complément du noir de carbone puisque la silice apporte de nombreuses innovations au nanocomposite SBR/silice/noir de carbone. Une plus faible résistance au roulement et une meilleure adhérence du pneumatique à la route sont principalement obtenues grâce à la dispersion de silice dans le SBR. Les charges renforçantes telles que la silice ou le noir de carbone sont introduites dans la matrice élastomère pour améliorer les performances d'usage du pneumatique, telles que l'adhérence ou la résistance à la rupture. Pour optimiser le renforcement d'une matrice organique, il s'agit de créer un maximum d'interface entre l'élastomère et la charge et de maximiser la cohésion à cette interface. Les performances de la

charge, sa dispersion et sa distribution au sein de la matrice élastomère sont des paramètres essentiels dans le procédé industriel. Si la charge renforçante est la silice, des problèmes se posent au niveau de la mise en œuvre des mélanges : faible degré de dispersion et faible affinité chimique avec les élastomères (polarité différente entre la charge et la matrice). La dispersion est gouvernée par la distribution et la taille finale de la charge dans le nanocomposite. En fin de dispersion, on obtient des agglomérats dont la taille peut varier. Ces derniers peuvent interagir entre eux via des interactions de types hydrogènes ou Van der Waals. Au sein du nanocomposite, il règne alors une compétition entre les diverses interactions : charge-charge ou charge-matrice. Les charges peuvent s'organiser en réseau de charge selon le mode de dispersion et la charge utilisée. L'adhésion d'une interface, propre aux composites, est souvent observée lors d'un mélange polymère / charge inorganique. L'interface n'est autre que du polymère lié à la surface de la charge. Ce concept de polymère lié découle de l'interaction charge-matrice. Il correspond au fait que les particules de silices peuvent se lier à la matrice grâce à divers phénomènes : physisorption, adsorption ou encore interaction mécanique.

### 3. Contexte

Suivant le rôle de compétitivité AXELERA implanté en région Rhône-Alpes, le sous-projet SP1.1 du projet DURAMAT s'inscrit dans une thématique d'élaboration de matériaux ayant un impact réduit sur l'environnement en combinant le savoir faire et l'expertise de plusieurs laboratoires associés au CNRS (IMP, CEMEF, LPMG, LTDS) et de deux grands groupes industriels français (RHODIA, MICHELIN) à travers le développement d'un matériau nanocomposite destiné à la bande de roulement des pneumatiques. L'objectif de ce projet est d'identifier au moins un levier permettant d'améliorer significativement la conjugaison « état de dispersion / cinétique de dispersion ». Différentes pistes sont traitées : modification des caractéristiques de la microperle, modification de la nature du granule, modification de la technologie de mise en œuvre, modification de l'interface silice-élastomère.

Le principal verrou est d'arriver à produire un granule à la fois cohésif (donc non poussiérant) et dispersible, c'est à dire qui se 'délite' rapidement et de façon contrôlée dans l'élastomère. Dans l'état des connaissances actuelles, augmenter la friabilité des microperles de silice a

Pour effet d'augmenter le taux de floculation lors de la manipulation des silices. Le problème est que ces fines particules de silices ne sont pas favorables à leur manipulation pour les incorporer dans le caoutchouc (notamment un problème de santé pour les employés) puisque l'utilisation des flocules sous la forme de particules nanométriques est désormais inscrite. De plus, une charge trop friable pose des problèmes de reproductibilité et rend la maîtrise de la qualité des pneumatiques difficile en production industrielle. En effet, une charge friable génère des fines particules (de taille inférieure à  $10\mu\text{m}$ ) dont le taux varie en fonction des conditions de transport et de manipulation.

La silice doit donc répondre à deux exigences en apparence contradictoires : une bonne dispersibilité au cours de l'opération de mélangeage et une faible friabilité lors du transport. Comprendre le comportement de la silice en terme de dispersion dans l'élastomère pendant l'opération de mélangeage devrait permettre de trouver un compromis entre sa friabilité à sec et sa dispersibilité en mélangeage.

Par ailleurs, les agents de mise en œuvre actuels qui pourraient aider à la dispersion occupent (et donc inhibent ?) en surface de la silice des sites favorables à la formation de polymère lié, utiles pour améliorer la résistance à l'usure. La résistance à l'usure, quant à elle, tient au fait que les longues chaînes macromoléculaires sont tenues entre elles par des liaisons fortes à l'interface entre ces macromolécule et la charge. Cela empêche ainsi le déchirement de la gomme du pneumatique. C'est la raison pour laquelle, l'utilisation de la silice en pneumatique a commencé tardivement. Il a fallu trouver des molécules de liaison entre l'élastomère et la silice qui contrairement au noir de carbone (qui est la charge de renforcement traditionnelle) ne forme pas de liaison naturelle avec le caoutchouc. Mettre en évidence la compétition entre chimisorption et physisorption du polymère lié est donc un des verrous du projet.

Un autre verrou est l'identification et la caractérisation de l'état de dispersion pour des mélanges dont les paramètres de mélangeage varient : modifications des conditions opératoires et/ ou des propriétés physico-chimiques des silices. L'ensemble des données obtenues visera à mieux comprendre les scénarios et mécanismes de dispersion. Le but du projet étant l'obtention d'un matériau destiné à la bande de roulement des pneumatiques et permettant une amélioration significative de la résistance à l'usure. Enfin, le projet vise aussi à adapter l'obtention de l'état de dispersion aux conditions industrielles.

Quatre partenaires académiques, dont l'IMP@UJM, ont été identifiés pour travailler en synergie et répondre à la problématique du sous-projet SP1.1, les objectifs des tâches réalisées par les trois autres partenaires du projet sont :

- *Le LPMG (Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne)* travaille sur la réalisation par voie sèche de granules à partir de la silice de Rhodia. Il apporte tout son savoir faire à la mise au point de méthode de caractérisation physico-chimique et texturale des granules de silice. Il caractérise leur résistance à la désagglomération en milieu sec (résistance à l'attrition) et en milieu liquide (dispersibilité). L'objectif du LPMG est de développer des méthodes de caractérisation de la résistance à la désagglomération des granules de silice pour identifier les caractéristiques des granules contrôlant ce comportement et mieux comprendre leur effet.
- *Le CEMEF (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris)* travaille sur l'observation in-situ des mécanismes de dispersion des granules de silice réalisées par Rhodia et le LPMG en milieu élastomère dilué sous l'action de l'écoulement. Il s'intéresse aux paramètres influençant la dispersion (caractéristiques des granules, infiltration par l'élastomère, cinématique de l'écoulement...). Ce travail nécessite le développement d'un nouvel outil rhéologique pour suivre la désagglomération in-situ et impliquera le suivi de la dispersion à l'échelle submicronique sur base de relevements. L'objectif du CEMEF est d'identifier et quantifier les mécanismes élémentaires de dispersion en relation avec les caractéristiques du granule et les conditions d'écoulement pour alimenter la réflexion des autres partenaires.
- *L'IMP@UJM (Université Jean Monnet de Saint Etienne)* a un rôle détaillé dans le paragraphe suivant intitulé « Objectifs et démarche du projet de thèse ».
- *Le LTDS (Ecole Centrale - Lyon)* se focalise sur la caractérisation tribologique des mélanges réalisés. La démarche du LTDS reposera entre autres sur un protocole expérimental faisant appel à un tribomètre dédié à l'étude des contacts élastomériques. L'objectif du LTDS est de déterminer et mieux comprendre l'impact de la formulation du mélange (nature des granules, processus de mélangeage...) sur les propriétés mécaniques, la résistance à l'usure et l'énergie dissipée par le frottement.

Enfin, MICHELIN, sur la base des données du LPMG, du CEMEF, de l'IMP@UJM et du LTDS, à partir des granules élaborés par Rhodia, réalise des mélanges à plus grande échelle, en fait l'évaluation standard sur des produits semi-finis (mélanges) et finis (neus). L'objectif

étant de réaliser des pneumatiques aux performances d'usure et de résistance au roulement améliorées.

#### 4. Objectifs et démarche du projet de thèse

L'IMP@UJM (Université Jean Monnet de Saint Etienne) travaille dans le contexte des études sur les granules de silice (LPMG) et des études sur les mécanismes élémentaires de la disersion (CEMEF). Le premier objectif est la mise en perspective de ces deux aspects dans l'acte global de mélange en termes d'efficacité, de cinétique et de stratégie de mélange. Le deuxième objectif est de comprendre les mécanismes de disersion dans des suspensions concentrées à matrice élastomère éventuellement en présence de liant organique. Pour cela, les travaux de recherche effectués au laboratoire IMP@UJM durant cette thèse s'effectuent sur l'analyse de l'acte global de mélangeage de la silice dans une matrice d'élastomère SBR. L'élastomère industriel SBR25E est fourni par MICHELIN et plusieurs types de silices hautement dispersibles fabriquées et fournies par l'entreprise Rhodia sur le site industriel de Collonges au Mont d'Or. Deux silices sont dites industrielles et leur nom de code est ZEOSIL : Z1165MP et Z1115MP. Les autres silices sont fabriquées à l'échelle pilote.

Le but est de mettre en lumière les aspects de la disersion de la silice dans la matrice SBR. Pour cela, le mélangeage est étudié puis les nanocomposites obtenus sont caractérisés. La démarche suivie pour caractériser la disersion de la silice dans un élastomère s'articule en plusieurs étapes visant à comprendre les multiples phénomènes scientifiques mis en jeu. Cette démarche est présentée à travers les différents chapitres de ce manuscrit :

- ✓ **Stratégies de mise en œuvre, techniques de caractérisations des nanocomposites :**  
La maîtrise des procédés de mise en œuvre des nanocomposites, la reproductibilité des mélanges réalisés et la conformité des techniques de caractérisations sont prépondérantes en vue d'une réflexion sur les phénomènes scientifiques mis en jeu lors de la disersion. Ce chapitre cherche ainsi à présenter les stratégies de mélangeage utilisées ainsi que les protocoles choisis pour définir les descripteurs de disersion. D'autre part, les matériaux utilisés dans le cadre de l'étude sont présentés dans cette partie correspondant aux méthodes expérimentales.
- ✓ **Etude cinétique de la dispersion dans le cas de mélanges simples : SBR + silice :**  
Le cœur de l'étude concerne l'analyse de la disersion (cinétique, efficacité, scénario)

de la silice dans un élastomère au cours du temps de mélangeage. Ainsi l'état, la cinétique et l'impact des stratégies de mélange sur la dispersion seront étudiés dans ce chapitre en fonction du mélangeage. Des modifications des paramètres expérimentaux lors du mélangeage apporteront de nouveaux indices à propos des différents modes de dispersion de la silice dans les élastomères. Les analyses resteront factuelles et souligneront l'interdépendance des résultats obtenus à partir des différents descripteurs de dispersion. Tous les mélanges de ce chapitre sont réalisés sans agent de couplage.

- ✓ **Modélisation des descripteurs de dispersion et détermination des paramètres élémentaires de dispersion** : Au-delà d'une analyse factuelle des phénomènes de dispersion, il semble intéressant de modéliser les résultats obtenus à partir des descripteurs de dispersion, notamment à l'occasion des analyses en rhéologie dynamique. Ces modélisations mettent en évidence des paramètres élémentaires de la dispersion et leur étude apporte des informations complémentaires à celles du chapitre 3 concernant la compréhension globale de la cinétique dispersion. L'état du réseau de charge et les caractérisations des interactions charge – charge ou charge – matrice sont effectués via plusieurs outils : les paramètres élémentaires de dispersion calculés, l'étude de la fractalité du système chargé et la modélisation de certains descripteurs de dispersion. Ce chapitre vise à mieux cerner les paramètres de la dispersion.
- ✓ **Etude globale de la dispersion dans le cas de mélange en présence d'un agent de couplage : SBR + silice + Si<sup>69</sup>** : Le greffage de la silice par un agent de couplage a été réalisé afin de caractériser l'effet de ce dernier sur la dispersion. Dans un premier temps son effet est comparé aux résultats obtenus pour des mélanges simples entre le SBR et la silice. Dans un second temps, l'effet de l'agent de couplage sur les interactions charge - charge et charge – matrice lors du mélangeage sera présenté en fonction de la stratégie de mélange et de sa quantité. Les descripteurs de dispersion et les outils de modélisation sont utilisés pour comprendre et caractériser les mélanges silices + SBR + agent de couplage.

## **CHAPITRE 1 : Bibliographie Générale**





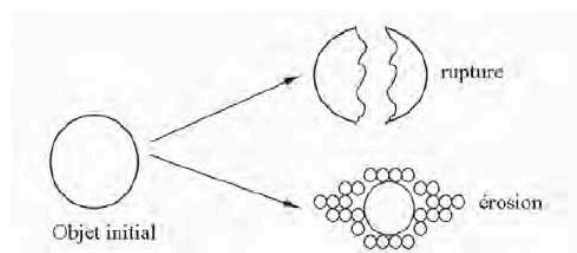
## Chapitre 1 : Bibliographie Générale

Si beaucoup de travaux dans la littérature font état de la dispersion des charges et notamment de leurs mécanismes, très peu d'auteurs ont basé leurs études sur des observations en fonction du temps de mélangeage. L'objectif de ce chapitre est ainsi d'effectuer un état de l'art concernant la dispersion, en suspensions concentrées ou non, de charges dans une matrice élastomère. Nous allons ensuite répertorier l'ensemble des mécanismes de dispersion, puis chercher à obtenir une vue d'ensemble des travaux déjà réalisés dans le domaine de la dispersion de charges dans une matrice élastomère, avec ou sans agent de coulage et en fonction des diverses stratégies de mélanges. Généralement et pour un temps donné de mélangeage, les auteurs ont eu recours à la rhéologie, à l'étude du taux d'élastomère lié à la charge et à l'exploitation des images de microscopie optique ou électronique des mélanges pour valider leurs hypothèses sur la dispersion des charges. Les connaissances sur les matériaux utilisés seront synthétisées puis les descripteurs de dispersion rencontrés dans la littérature seront analysés.

### 1. Etude des mécanismes de dispersion

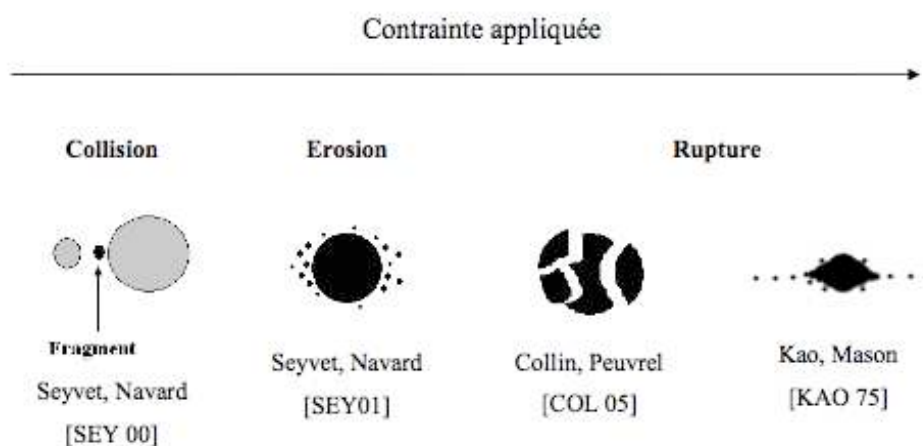
Bohin et son équipe [BOH 96] ont été les premiers scientifiques à s'intéresser à l'identification des mécanismes de dispersion de la silice. Il s'agissait d'observations de dispersion dans une matrice newtonienne sur des granules de silice reconstitués et préparés par compression. Le dispositif était constitué d'un rhéomètre cône-plateau transparent permettant l'observation d'une dispersion par ruissellement de la silice.

Les observations de dispersion de charges, en sortie des mélangeurs internes, tel que le noir de carbone dans les polymères ont amené des auteurs comme Bolen et Colwell [BOL 58], Shiga et Futura [SHI 85] à proposer deux mécanismes de dispersion : la ruissellement et l'érosion. Ces deux mécanismes spécifiques de dispersion ont aussi été étudiés spécifiquement dans des matrices newtoniennes [RWE 90, RWE 91] et ils ont été identifiés pour les charges renforçantes traditionnelles telles que le noir de carbone et la silice. Ils sont représentés par la Figure 3 suivante :



**Figure 3 : Illustration des phénomènes de rupture et d'érosion [SEY 99]**

Il faut savoir que lorsqu'un agglomérat est immergé dans une matrice polymère, il est soumis à des forces hydrodynamiques et celles-ci peuvent provoquer la rupture. Cette force est fonction de la viscosité de la matrice et de la taille des articles [KEL 62]. La force hydrodynamique étant proportionnelle à la contrainte appliquée, la Figure 4 présente les différents modes de dispersion en fonction des conditions de cisaillement.



**Figure 4 : Mécanismes de dispersion identifiés dans la littérature [ROU 08]**

Dans la Figure 4, la collision représente deux agglomérats de différentes tailles : un fragment est arraché de l'agglomérat le plus grand puisque la force cohésive dépend de la taille de celui-ci. Plus le rayon est petit, plus la force hydrodynamique est importante, donc c'est l'agglomérat le plus grand qui est le plus fragile. L'érosion est représentée par un ensemble de petits fragments qui se détachent de l'agglomérat par action de la contrainte. La rupture est illustrée comme un phénomène dans lequel l'agglomérat se fragmente en plusieurs morceaux ainsi que pour le cas où l'agglomérat se déforme en donnant comme résultat un nuage de petits fragments. Finalement, il semble que la taille finale des agrégats de silice obtenus par désintégration-rupture est supérieure à celle obtenue par érosion [BOU 10] si l'on considère

des silices industrielles de récitation (ZEOSIL de Rhodia). Dernièrement, Bomdinbou et Olalla [BOU 11, OLA 10] ont respectivement mis en évidence la dispersion de silice dans une matrice caoutchouc en milieu dilué (mécanismes élémentaires et infiltration) et la dispersion d'une suspension concentrée d'hydroxyde de magnésium dans une matrice élastomère. Nous revenons dans les paragraphes suivants plus en détail sur ces différents modes de dispersion.

## 1.1 La rupture

Premièrement, la rupture qui entraîne une dispersion de l'agglomérat en plusieurs morceaux de manière instantanée et selon une cassure nette est aussi appelée fragmentation. C'est un mécanisme de dispersion au cours duquel le granule rompt brutalement en plusieurs gros fragments sous l'effet des forces hydrodynamiques. Les causes de ces ruptures proviennent du fait que la contrainte critique de rupture  $\tau_c$  de la charge est dépassée, c'est à dire lorsque les forces hydrodynamiques  $F_H$  sont supérieures à la force de cohésion  $F_C$  du granule :

$$\frac{F_H}{F_c} \geq 1 \Rightarrow \text{Dispersion}$$

Ces ruptures peuvent être initiées par des collisions entre agglomérats ou par les interactions hydrodynamiques de la matrice lors de croisements d'agglomérats. Toutes les études menées jusqu'à présent, montrent que la rupture ne donne pas de division de l'agglomérat en deux fragments identiques. La rupture semble toujours gouvernée par la taille des agglomérats [POM 03b].

La contrainte critique de rupture est fonction de la taille des agglomérats puisque la force hydrodynamique est proportionnelle à la taille de la particule ainsi que de l'hétérogénéité de l'agglomérat. Par conséquent, pour les particules les plus petites, la contrainte nécessaire pour provoquer la rupture sera supérieure à celle des agglomérats de plus grande taille [POW 82]. Théoriquement, la contrainte critique devrait être indépendante de la matrice si les agglomérats ont la même densité, la même cohésion et la même structure pour deux matrices de même composition physico-chimique [KAO 75, COL 05].

La vitesse de cisaillement nécessaire pour obtenir une contrainte critique donnée est inversement proportionnelle à la viscosité de la matrice. Le temps nécessaire pour atteindre la

déformation critique  $\gamma_c$  est également inversement proportionnel à la vitesse de cisaillement. Ainsi, la viscosité de la matrice est l'autre paramètre qui exerce une influence sur le mécanisme de rupture [YAM 98]. En théorie, une dislocation idéale serait réalisée dans le cas d'une matrice très visqueuse mélangée à de grands agglomérats non cohésifs. Dans ce cas, la contrainte critique serait faible et atteinte dès les basses vitesses de cisaillement. Cependant, tant que la contrainte critique n'est pas atteinte, le phénomène privilégié n'est pas la rupture mais l'érosion (sauf si l'agglomérat reste très cohésif) ainsi que la collision si le système est suffisamment concentré.

## 1.2 L'érosion

Deuxièmement, l'érosion est caractérisée par un délitement progressif pour aboutir à l'extinction de la charge. C'est un mécanisme de dislocation plutôt lent et progressif (à la manière d'une suite arithmétique) qui donne toujours des petits agrégats [SCU 01, SCU 02]. Astruc [AST 01] puis Collin [COL 04, COL 05] ont identifié ce mécanisme de dislocation sur du noir de carbone dans des matrices élastomères alors que Olalla [OLA 10] a observé ce phénomène pour une dislocation de charge hydroxyde de magnésium dans une matrice polymère.

L'érosion est le mécanisme de dislocation le plus largement étudié dans la littérature. Ce mécanisme est défini comme le détachement de petits fragments de l'agglomérat de manière progressive. C'est un mécanisme de dislocation lent. Plusieurs auteurs ont étudié ce mécanisme et ont analysé la cinétique d'érosion [RWE 91], [SEY 01]. Pour cela, la contrainte doit être maintenue constante au cours de l'expérience. Plusieurs lois ont été proposées pour modéliser la cinétique d'érosion :

$$\text{Kao et Mason [KAO 75] :} \quad R_0^3 - R_t^3 = C_1 \dot{\gamma} t \quad (1)$$

$$\text{Powel et Mason [POW 82] :} \quad \frac{R_0 - R_t}{R_0} = C_2 \dot{\gamma} t \quad (2)$$

$$\text{Rwei [RWE 91] :} \quad \ln\left(\frac{R_t}{R_0}\right) = C_3 \dot{\gamma} t \quad (3)$$

$R_0$  est le rayon initial,  $R_t$  est le rayon à l'instant  $t$  et  $\dot{\gamma}$  est la vitesse de cisaillement.  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sont des constantes qui dépendent de la géométrie de l'écoulement, de la contrainte appliquée et de la force de cohésion des agglomérats.

Plusieurs paramètres peuvent influencer l'érosion tels que les interactions chimiques entre la charge et la matrice, la morphologie de la charge ou encore l'infiltration de la matrice.

### 1.3 Le délitage de la charge après infiltration de la matrice

Plus récemment Roux [ROU 08] a identifié un autre mode de disersion sur des granules de silice dans une matrice SBR : le délitage. Ce mécanisme, au contraire des autres, intervient sur la silice infiltrée par l'élastomère. Le délitage est observé sur la silice totalement infiltrée. Cela débute lors de l'écoulement et se traduit par une déformation du granule infiltré. Ce dernier dont la cohésion est assurée par le polymère, s'étire, se délite en plusieurs fragments pour être ensuite progressivement dispersé. Ce mécanisme rappelle la rupture des gouttes dans les mélanges de polymères. L'infiltration est le phénomène permettant la disersion des charges par délitement. L'infiltration provient soit de la matrice, soit de la présence d'un composé fluide aidant le mélange tel que de l'huile. Ainsi, la pénétration du fluide dans les pores de l'agglomérat, sous l'effet des pressions capillaires et des pressions liées à l'écoulement, doit être considérée jusqu'à ce qu'elle intervienne dès lors que les deux matériaux sont mis en contact. Ce phénomène d'infiltration peut modifier la cohésion de l'agglomérat et la manière dont les forces hydrodynamiques sont transmises au sein de celui-ci. Hess et son équipe [HES 84] ont montré que l'addition d'huile dans des mélanges à base de noir de carbone avait des effets néfastes sur l'état de disersion final. Les agglomérats infiltrés par l'huile deviennent très cohésifs et difficiles à disperser. Bohin et al. ont proposé un modèle décrivant l'infiltration d'un granulaire sphérique par une matrice newtonienne [BOH 96]. Les paramètres influant l'infiltration des charges sont la tension superficielle, la géométrie des pores et la viscosité de la matrice qui retarde l'infiltration. Ainsi, la cinétique d'infiltration et le degré de saturation de la matrice dans le granule dépendent de l'équilibre entre les forces capillaires, la viscosité de la matrice et la pression de l'air piégé à l'intérieur des pores. Cependant il faut savoir que la vitesse d'infiltration est malgré tout plus rapide dans les grands pores que dans les petits [BRI 07, WAS 21, POM 03a, b]. Le caoutchouc lié ou infiltré a par la suite une influence sur la rhéologie des mélanges et sur la dispersibilité des charges

[BOH 94, BOY 05, LEB 96, GOP 05, BOU 11].

Il a été observé dans le cas des mélanges avec des élastomères viscoélastiques que la cinétique d'infiltration des charges s'accélérait avec le taux de cisaillement [COL 05]. On peut donc très bien imaginer que dans un mélange industriel, une infiltration partielle voire totale ait lieu sur les charges avant qu'elles ne soient complètement dispersées. Ainsi, Roux [ROU 08] et Boudimbou [BOU 11] ont observé sur la silice commerciale Z1115MP de Rhodia un changement dans le comportement en dispersion aussi bien du point de vue du mécanisme de dispersion que des contraintes de rupture lorsque celle-ci est complètement infiltrée. De même, Boyle et al. [BOY 05] montrent que les charges de silice totalement infiltrées par le PDMS s'érodent moins vite que les charges de silice non infiltrées. Ce phénomène existe vraisemblablement puisque la matrice PDMS forme des ponts liquides entre les particules de silice, permettant ainsi une plus grande cohésion des agglomérats. Il a aussi émis l'hypothèse que dans le cas d'une infiltration totale, les granules devraient se déformer avant de rompre. Cette hypothèse est confirmée dans les expériences menées par Roux avec la silice dans du SBR [ROU 08]. Selon Bohin [BOH 94], une silice sur laquelle la matrice s'est adsorbée semble plus facile à disperser que la silice pure. Yamada et ses collaborateurs [YAM 97] montrent que pour du noir de carbone infiltré avec du PDMS, la vitesse d'érosion est favorisée par l'intermédiaire de l'infiltration.

#### 1.4 La collision et effet de la concentration en charge

Des études à partir de mélanges réalisées en mélangeur interne ont montré que la dispersion augmente avec le taux de noir de carbone [COT 84], [LAP 99]. Les clichés obtenus en microscopie électronique en transmission sur la Figure 5 présentent les états de dispersion finaux de deux échantillons d'une matrice SBR chargée par une même silice à 27 °C et à 55 °C [LAP 99]. Les « °C » correspondent à une unité commune de mesure utilisée dans l'industrie caoutchoutique : cela correspond à quantité de matière introduite pour 100 grammes d'élastomère.

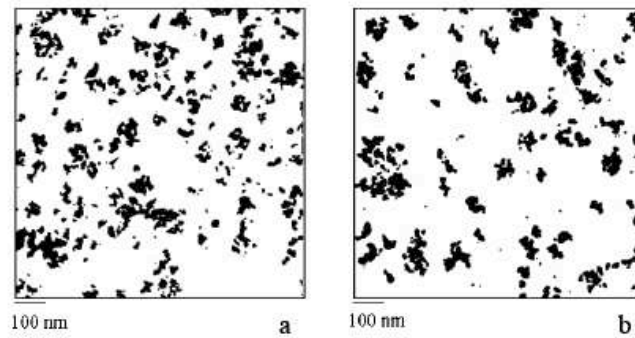


Figure 5 : Dispersion des charges dans le SBR pour a) 55 pce de silice et b) 27 pce de silice [LAP 99].

Lorsque la quantité de silice est plus faible, l'état de dispersion semble légèrement moins bon. En effet, le diamètre caractéristique équivalent est plus élevé et les distances entre les agglomérats sont plus grandes si la concentration en charge diminue. Il existe deux forces qui permettent les mécanismes de dispersion des agglomérats : l'augmentation des contraintes hydrodynamiques suite à l'augmentation de la viscosité et les collisions entre agglomérats. Si le taux de charge dans le matériau augmente, alors la viscosité du mélange croît. Par conséquent, les contraintes lors du malaxage sont plus fortes et contribuent à améliorer la qualité de la dispersion.

Afin d'augmenter les probabilités de collision et ainsi améliorer l'état final de dispersion, il faut augmenter la concentration en charge. Plusieurs études rhéologiques ont permis d'établir que la collision jouait un rôle important dans les mécanismes de dispersion [SEY 99, BOU 11]. Selon Smoluchowsky [SMO 17], la fréquence de collision  $C$  de agglomérats de même tailles, de rayons  $R$ , en suspension dans une matrice soumise à un cisaillement est :

$$C = \frac{32}{3} \dot{\gamma} R^3 n^* \quad (4)$$

Où  $\dot{\gamma}$  est le taux de cisaillement de la matrice et  $n^*$  le nombre de agglomérats par unité de volume. Sachant que  $\Phi$  est la concentration volumique en agglomérats, on obtient la relation suivante qui peut être combinée avec la précédente :

$$n^* = \frac{3\Phi}{4\pi R^3} \quad (5)$$

Une matrice SBR chargée en billes de verre a été utilisée par Collin [COL 04] pour mesurer par rhéologie l'érosion d'un agglomérat de noir de carbone en milieu concentré. La



dis'ersion par collision intervient lorsqu'un agglomérat est pris en étau entre deux autres charges ; l'agglomérat se détruit alors sous l'effet des contraintes hydrodynamiques causées par les contraintes de cisaillement. Si deux charges entrent en contact lors d'une collision, il est aussi possible d'assister à une érosion. Dans le cas des fluides newtoniens peu visqueux, l'érosion est seulement due aux collisions qui ont lieu entre l'agglomérat de noir de carbone et les divers projectiles car la force hydrodynamique en milieu dilué est trop faible pour amorcer un mécanisme de dis'ersion. Suite aux collisions avec les billes de verre observées lors des travaux menés par Collin, il est montré que le taux d'érosion du noir de carbone est proportionnel au taux de cisaillement.

## 2. Modélisation de la dispersion

La modélisation de la dis'ersion des charges au sein des matrices polymères a largement inspiré le travail des chercheurs ces dernières années. Pour cela, le travail consiste à trouver les expressions des forces hydrodynamiques  $F_H$  et de cohésion  $F_C$  qui rendent compte le mieux possible des observations et des mesures faites sur les charges en dis'ersion.

La plupart des modélisations traite le problème de dis'ersion des charges de façon très simplifiée jusqu'elles assimilent les granules à des éléments uniformes de sphères. Cela néglige les différentes échelles de structure que peuvent présenter les charges réelles [BOL 58, MAN 89]. Les ruptures des agglomérats sont souvent supposées lamaires, divisant le granule en deux fragments à partir d'un seul plan de fracturation ; mais cela est très loin des observations expérimentales.

Selon Batchelor [BAT 72], l'analyse fondamentale de l'interaction hydrodynamique entre deux sphères dans un écoulement linéaire met en avant la modélisation fine de la dis'ersion des charges. Par la suite, les travaux de S. Horwatt et al. [HOR 92a, b] ont abouti à la conception d'un modèle un peu plus complexe où la contribution des défauts dans la structure des granules est prise en compte. De même, le modèle de Stonntag et Russel [STO 87] propose une modélisation du granule avec une dépendance de la structure à la position sur le rayon de la sphère granulaire. Thornton et Liu [THO 04] ont essayé de reproduire numériquement les mécanismes de dis'ersion de granules en tenant en compte entre autres paramètres, la structure des granules. Ils montrent ainsi en simulant des essais d'impact que la façon dont une charge casse dépend de la manière dont les articles qui la composent sont

organisées en son sein. Zacone et al. [ZAC 09] se sont également intéressés sur la question en proposant une loi d'évolution des contraintes limites de rupture avec la taille des charges déduite d'une combinaison de lois de la mécanique de la rupture des milieux continus et de structure fractale. Scurati et al. [SCU 02] ont développé un modèle de cinétique d'érosion de charges fractales en cisaillement continu et dynamique. Harada et al. [HAR 06] trouvent numériquement que le comportement en dissection est fortement dépendant de la dimension fractale (pour des structures de granule elle-même fractales). Il est aussi montré qu'en plus de la contrainte, le taux de déformation est aussi un paramètre à prendre en compte dans la dissection des charges puisque les granules, sous l'effet de la déformation, peuvent subir un réarrangement [PAY 62, LEO 90]. Dans le même ordre d'idée et encore par simulation numérique, Becker et Briesen [BEC 10] considèrent que, dans un cisaillement, les granules de petite taille sont difficiles à casser et ne font que se délayer alors que les granules de taille moyenne peuvent subir une restructuration. Enfin, les plus gros granules se rompent pour un taux de cisaillement donné.

D'autres auteurs ont choisi de travailler en cisaillement dynamique. Il est alors mis en évidence que les résultats en dissection dans ces conditions sont différents de ceux obtenus en cisaillement continu même si les conditions hydrodynamiques sont identiques. Feke [FEK 07] fait remarquer que le type de sollicitation est un facteur à prendre en compte dans le cas où on assiste à des mécanismes de dissection où la déformation peut être un facteur non négligeable.

Tous ces travaux ont largement contribué à comprendre les différents mécanismes de dissections présentés précédemment. Cependant ces études concernent des dissections pour des systèmes chargés ayant un faible taux de charge. Le cas doit être ainsi étudié pour le mélange de suspensions concentrées afin de comprendre les cinétiques de dissection dans le cas précis de silices nanométriques mélangées à une matrice élastomère SBR, avec ou sans agent de coulage.

### 3. Etudes des interactions charge-charge

En 1962, Rumpf a commencé à étudier les différents types d'agglomérats ainsi que les forces qui les maintiennent [RUM 62]. Les forces présentes dans le milieu chargé peuvent être

divisées en deux types : les forces cohésives et les forces hydrodynamiques. Les principales forces présentes dans les agglomérats et agrégats sont :

- des liaisons solides établies par frittage, réactions chimiques, fusion au point de contact entre particules ou par des agents de coulage.
- des forces interfaciales et capillaires, cela renforce l'adhésion entre les particules qui forment les agglomérats et agrégats.
- des forces adhésives et cohésives entre les charges.
- des interactions moléculaires de type Van der Waals.

Les interactions charge-charge peuvent avoir lieu par contact direct entre charges mais elles peuvent aussi être transmises via les chaînes macromoléculaires absorbées à la surface de la charge tel que l'élastomère lié [KOS 86].

Du point de vue rhéologique, il existe quatre types d'interactions mettant en cause les charges et la matrice : les interactions charge-charge, les interactions hydrodynamiques, les interactions charge-polymère et enfin les interactions browniennes. Les mesures viscoélastiques sont sensibles à ces interactions [CAR 07]. La nature des interactions dépend de la taille et de la concentration de la charge comme on l'observe dans la Figure 6.

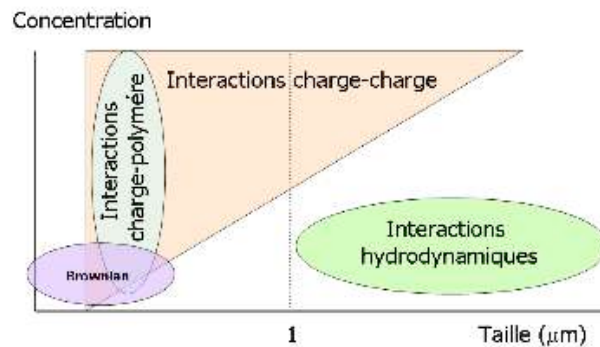


Figure 6 : Schéma représentant les quatre types d'interactions [CAR 07]

Une dispersion d'une petite quantité de particules de taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$  donne des interactions de type browniennes. Pour des particules de petites tailles, les interactions charge-polymère dominent les autres interactions quelle que soit la concentration en charge. Les interactions charge-charge augmentent avec l'augmentation du taux de charge. Pour des particules de grandes tailles, micrométriques ou plus, les interactions hydrodynamiques provoquées par le frottement de la matrice sur les particules agglomérées existent. De plus, les

Les propriétés mécaniques sont uniquement dictées par les interactions hydrodynamiques.

La tension de surface (en  $\text{J/m}^2$ ) est un indicateur du travail qu'il faut fournir pour créer de la surface. À la surface ou interface est donc associée une certaine énergie par unité de surface dont l'origine est la force de cohésion entre mêmes molécules. On parle indifféremment d'énergie ou de tension. Elles peuvent être déterminée via une chromatographie gazeuse en phase inverse où la silice dont on détermine l'activité de surface est la phase stationnaire [SAI 83]. Dans la littérature plusieurs valeurs sont définies pour les tensions de surface des silices. Généralement dans la littérature, la silice naturelle à  $23^\circ\text{C}$  présente une tension de surface de  $259 \text{ mJ/m}^2$ . Selon les travaux de Elias [ELI 08], la tension de silices nanométriques hydrophobique ou hydrophile sont respectivement de 32 et  $80 \text{ mJ/m}^2$ . Cependant, ces valeurs de tensions de surface n'englobent pas forcément la composante liée aux liaisons hydrogènes.

Il faut savoir que plusieurs types d'interactions, ayant des intensités faibles, influencent la cohésion des agglomérats de silice. Premièrement, le nombre de groupements silanols en surface de la silice influence les liaisons hydrogènes (de l'ordre de 5 à  $40 \text{ kJ/mol}$ ). Il s'agit d'interaction di'ôle / di'ôle entre deux groupements d'une même molécule ou de molécule voisines.

Il existe aussi les forces de Van der Waals. Celles-ci sont d'intensité faible mais sont très importantes pour expliquer la plupart des comportements cohésifs au sein des agglomérats. Les interactions de Van der Waals peuvent être de diverses natures. Elles varient en  $1/r^7$  c'est à dire qu'elles diminuent rapidement avec la distance. On peut comparer leur importance en exprimant l'énergie qu'il faudrait fournir pour rompre ces interactions. Il existe trois types de forces de Van der Waals. Les premières sont les forces de Keesom ( $0,5$  à  $3 \text{ kJ/mol}$ ) et correspondent à l'interaction di'ôle permanent / di'ôle permanent. Les secondes sont les forces de Debye ( $0,02$  à  $0,5 \text{ kJ/mol}$ ) correspondant à l'interaction di'ôle permanent / di'ôle induit. Enfin, les troisièmes sont les forces de London ( $0,5$  à  $30 \text{ kJ/mol}$ ) qui correspondent à l'interaction entre di'ôles induits. A titre de comparaison, il faut savoir qu'une liaison covalente est de l'ordre de  $100$  à  $500 \text{ kJ/mol}$ . C'est l'ensemble des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes qui décrit la cohésion des agglomérats [CHO 04, FRO 05].

## 4. Généralités sur les mélanges de charges dans les matrices polymères

### 4.1 Renforcement des élastomères

Le renforcement des élastomères par les charges a été étudié récemment dans de nombreux travaux et il est acquis que ce phénomène est non seulement dépendant du procédé mais aussi des propriétés des matériaux du mélange et en particulier des charges renforçantes [FRO 05]. Plusieurs travaux menés dans le passé ont eu pour objectif l'étude de la dispersion des charges noires dans des polymères [DIZ 76, TOK 73, BOO 73, COT 84, COT 85 I, COT 85 II ...]. Certaines de ces études consistaient à estimer l'état de dispersion des charges après malaxage dans un mélangeur interne à partir de plusieurs résultats expérimentaux. Ceux-ci étant : la courbe d'évolution de la puissance fournie au mélange (Figure 7), les observations microscopiques et des mesures de conductivité électrique dans le cas des charges conductrices (notamment le noir de carbone). Le premier pic de puissance correspond au premier broyage et mouillage des charges. En mesurant le temps mis pour atteindre le second pic de puissance Figure 7, il a été suggéré que le temps nécessaire pour l'incorporation totale du noir de carbone dans un mélangeur interne pouvait être défini. Ce temps a été nommé BIT (Black Incorporation Time) et tient compte des mesures de densité du noir à différents stades de mélangeage.

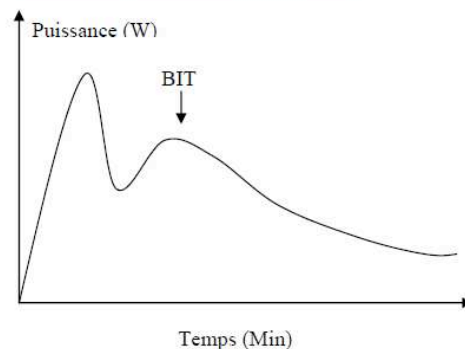


Figure 7 : Allure de la courbe de puissance dans un mélange polymère/noir de carbone [COT 84]

Cependant, dans la littérature les avis divergent sur la base de dispersion que certains situent à partir du BIT [COT 84], tandis que d'autres l'imaginent bien au-delà du minimum de puissance [TOK 73]. L'interprétation de la courbe de puissance pour suivre l'état de dispersion n'est pas simple puisque de nombreux facteurs l'influencent (glissement aux parois, ...).

## 4.2 Les mélanges pour les pneumatiques : relation formulation / propriétés

La réalisation d'un pneu répond à un cahier des charges exigeant. Le défi technologique est assimilé à un compromis entre différentes propriétés mécaniques puisque favoriser une propriété précise peut en défavoriser une autre. A titre d'exemple, l'objectif d'une réduction maximale de la consommation énergétique des véhicules est lié à l'augmentation de la dureté des mélanges utilisés pour les flancs, mais cet aspect de dureté des flancs diminue le confort et l'efficacité du freinage. La formulation d'un pneu est donc spécifique à l'application visée (génie civil, tourisme, sport). Dans tous les cas, les élastomères seuls ne peuvent répondre exhaustivement aux qualités recherchées et il existe des relations directes entre la formulation et les propriétés du matériau [MIC 02, IFO 87].

La formulation des matériaux caoutchouteux d'un pneu vise à :

- ❖ Améliorer les propriétés d'usage comme l'adhérence, la résistance au roulement, la durabilité, la diminution de l'auto-échauffement. Des charges renforçantes sont incorporées dans l'élastomère pendant le mélangeage afin d'augmenter la résistance à la rupture et de baisser l'hystérèse des mélanges. Le renforcement sera meilleur lorsque la dispersion des charges dans le mélange est optimisée [MIC 02, MAN 97]. C'est à dire que si la charge est bien dispersée alors l'interface qu'elle offre à l'élastomère est meilleure. Des charges de grande surface spécifique telles que le noir de carbone et la silice sont choisies. Dans le cas de la silice qui ne présente aucune affinité naturelle avec l'élastomère puisque la silice dispose d'un caractère hydrophile, des agents de couplages sont ajoutés pour obtenir la liaison entre la surface de la silice et les macromolécules de l'élastomère.
- ❖ Annihiler l'écoulement de l'élastomère : lors de la dernière étape de la mise en œuvre, des agents de vulcanisation sont ajoutés au mélange afin de permettre la réticulation de l'élastomère et ainsi permettre la mise en forme du pneu. Ces agents sont essentiellement du soufre, des activateurs, des accélérateurs, des adjuvants...
- ❖ Protéger l'élastomère contre l'oxydation : des agents de protection sont utilisés surtout pour les mélanges destinés aux flancs des pneumatiques. On fait souvent appel aux amines qui en outre donnent de la résistance aux flexions répétées de cette zone du pneu.

- ❖ Faciliter la mise en œuvre : les huiles sont ajoutées au mélange comme agents plastifiants lors de la mise en œuvre afin de contrebalancer l'effet durcissant (augmentation de la viscosité du milieu) des charges de renforcement.

### 4.3 Procédés de mélangeage utilisés

#### 4.3.1 Mélangeage obtenu en mélangeur interne

Le mélangeage est réellement une étape déterminante dans l'obtention des propriétés finales que va amener le renforcement. Cette étape consiste à mélanger intimement les différents produits qui entrent dans la composition du matériau final. Deux mécanismes simultanés et déterminants pour le renforcement sont identifiés dans le mélangeur :

- ✓ Le mélangeage dispersif : fractionnement des agglomérats initiaux en objets de plus petite taille à des agrégats. Plus la taille des objets résultant de la dispersion est petite, plus la quantité d'interface générée entre les charges et la matrice est grande.
- ✓ Le mélangeage distributif : homogénéisation de la répartition spatiale des charges pour assurer des propriétés uniformes au matériau final.

Différents états de distribution et de dispersion des charges dans l'élastomère sont schématisés dans la Figure 8. Le renforcement est optimal lorsqu'on a une bonne dispersion et une bonne distribution [MIC 02, MAN 97]. Une mauvaise dispersion et une mauvaise distribution génèrent des effets indésirables avec une baisse des performances physiques et mécaniques du produit final.

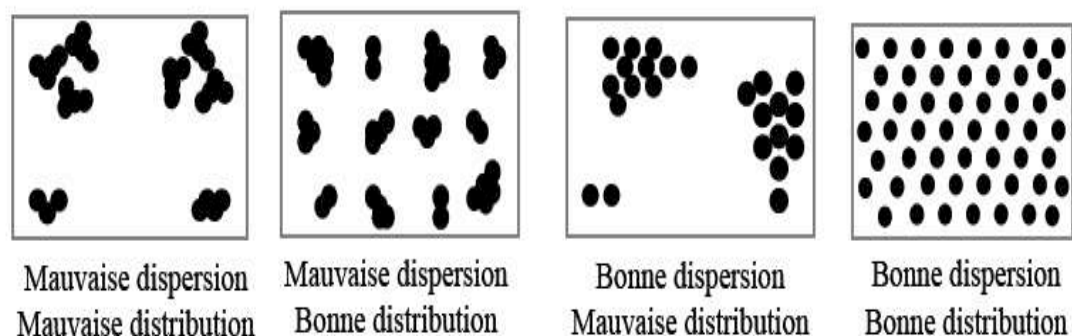


Figure 8 : Représentation schématique des états de dispersion et de distribution. Selon [MAN 97]

La dispersion en mélangeur interne dépend : de la viscosité de la matrice, du type de charge, du type d'élastomère, de l'interaction charge/matrice, de la vitesse des rotors, de la température, de la concentration en charge et du coefficient de remélissage [CAN 96, WHI 06]. Un trop fort taux de cisaillement pourrait dégrader l'élastomère, faire évoluer la liaison charge/matrice, déclencher de manière inopportune la réticulation dans le cas où le soufre est déjà présent dans le mélange (grillage du mélange) [CAN 96]. La géométrie des rotors est donc là aussi un facteur très important.

Le mélangeage comporte trois étapes [CAN 96] :

- ✓ La plastification : elle a pour but de réduire la viscosité de la matrice et d'augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires. Dans le cas du caoutchouc naturel (NR), la plastification permet aussi d'éviter la cristallisation sous traction, phénomène défavorable au mouillage des charges.
- ✓ L'introduction des ingrédients : elle s'effectue en plusieurs phases. Dans le cas de la silice qui présente un volume d'air 10 fois supérieur à celui qu'il occupe à l'état mouillé car la matrice a une masse volumique des particules élémentaires est de  $2,3 \text{ g/cm}^3$  alors que la densité apparente est d'environ  $0,3 \text{ g/cm}^3$ . Il convient de fractionner la charge totale à incorporer d'une part et, à l'introduire en même temps que les agents de coulage d'autre part car ceux-ci améliorent la dispersion en limitant les interactions charge-charge.
- ✓ La finition des mélanges : la suite de l'opération d'homogénéisation et de dispersion est effectuée sur des mélangeurs ouverts ou mélangeurs à cylindre.

#### **4.3.2 Protocole de mélangeage**

Un grand nombre d'ingrédients entre dans la formulation des mélanges pour la bande de roulement. Le Tableau 1 présente un exemple de composition de mélange à base de silice [CAN 08], [OTT 05], [NID 03], [VAN 05].



Ingrédient	Composition (g)
SBR	100
Silice	50-80
Agent de couplage	5-8
Huile	40-60
Antioxydant	3-4
Antiozonant	1-3
Soufre	1-3
Activateur	1-2
Accélérateur	1-2

**Tableau 1 : Exemple de composition de mélange pour la bande de roulement des pneumatiques [CAN 08]**

Chacun des ingrédients ont une utilité propre :

- ✓ Un agent de couplage est nécessaire dans le mélange. Il facilite la dispersion de la silice et augmente l'adhésion à l'interface silice-élastomère. C'est un liant entre la charge et la matrice après l'étape de vulcanisation [LAP 99, SAE 04].
- ✓ Les huiles sont introduites dans le mélange pour réduire les coûts de production et faciliter la mise en œuvre sans diminuer les propriétés physiques du matériau final [CAN 08].
- ✓ Le soufre, utilisé comme agent de réticulation sert à empêcher l'écoulement du matériau après sa mise en forme [MIC 02]. La réticulation ou vulcanisation s'effectue à l'occasion d'une cuisson (température de 150°C au minimum), pour apporter au système l'énergie nécessaire pour que des liaisons covalentes se forment entre le soufre et les chaînes de l'élastomère [SAE 04]. La réticulation permet de fixer la forme du matériau final via la création de liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires de la matrice. La cinétique de réticulation est très lente lorsque le soufre est utilisé seul [CHO 06]. C'est pour cela que des agents activateurs et accélérateurs de réticulation sont ajoutés dans la formulation du mélange [NIC 04, SAE 05].
- ✓ Les agents antioxydants et antiozonants sont utilisés pour protéger l'élastomère, sensible à l'oxygène et à l'ozone qui peuvent dégrader les liaisons covalentes des chaînes macromoléculaires de l'élastomère.

L'introduction des ingrédients du mélange dans le mélangeur se fait selon un protocole bien établi. Le Tableau 2 donne un exemple de protocole de mélangeage simplifié.

Phases	Temps d'introduction (min)	Vitesse des rotors (tr/min)	Température (°C)
Incorporation du polymère	0	65	
Plastification		60	60
Introduction de 2/3 de silice et du silane	1		
Malaxage		60	
Introduction de 1/3 de silice et des autres produits de mélange	2		
Malaxage		65	150
Tombée	4		

**Tableau 2 : Exemple d'un protocole de mélangeage industriel, fourni par Michelin [GUY 05]**

Il est possible de contrôler et de modifier un certain nombre de paramètres pendant le mélangeage afin d'optimiser les propriétés du matériau final et faciliter la mise en œuvre :

- ✓ La silice est introduite en deux temps pour éviter les pertes de matière à cause de sa nature pulvérulente [DUM 11],
- ✓ Le contrôle de la température est déterminant dans le cas des élastomères chargés avec de la silice puisque c'est elle qui active les réactions chimiques qui ont lieu entre la silice, le silane et l'élastomère. La température dans le mélangeur dépend de la consigne donnée, mais également de la chaleur générée par l'auto-échauffement du mélange. À partir de 100°C, l'eau adsorbée en surface des silices est évaporée [ILE 79], au-delà, et jusqu'à 150°C, les réactions entre le silane et la silice peuvent se dérouler [HUN 98]. De plus, il est important de ne pas dépasser une température de 150°C en mélangeur afin de ne pas activer la vulcanisation,
- ✓ La vitesse des rotors détermine le taux de cisaillement appliqué au système chargé lors du mélange et donc l'intensité des forces hydrodynamiques subies par les agglomérats de silice.

## 5. Matériaux de l'étude

### 5.1 Charge minérale : la silice

#### 5.1.1 La silice dans l'industrie du pneumatique

La silice est un composé chimique de dioxyde de silicium et un minéral (composé inorganique) de formule  $\text{SiO}_2$ . Il s'agit d'une charge inorganique principalement utilisée dans

le domaine des pneumatiques et comme charge renforçante dans divers domaines de l'industrie. Issue du sable, la silice fut longtemps réservée à des pneumatiques très spécifiques : notamment ceux des engins de génie civil. En effet, la silice confère aux caoutchoucs une très bonne résistance à la déchirure. Cependant, elle ne permettait pas d'obtenir une résistance à l'usure et une adhérence comparable aux mélanges obtenus à partir du noir de carbone. Depuis le développement des "neus verts" lancés par Michelin en 1992, l'utilisation de la silice comme agent de renforcement pour la conception de pneumatiques est devenue courante [MIC 02]. La silice utilisée dans les pneumatiques MICHELIN a été développée par Rhodia et est issue de la génération de silices dites hautement dispersibles. Utilisée en combinaison avec des agents de coulage, ce nouveau type de silice présente une meilleure dispersibilité et une bonne affinité avec les élastomères par rapport aux silices traditionnelles. Les propriétés que les silices hautement dispersibles confèrent au matériau final sont particulièrement intéressantes [VAN 05], [GUY 06]. Elles améliorent notamment la résistance à l'usure : augmentant ainsi la durée de vie du pneumatique. Elles contribuent à une meilleure adhésion du pneumatique sur surface humide et glacée, augmentant ainsi la sécurité des usagers. Enfin, elles réduisent la résistance aux roulements et par voie de conséquence la consommation de carburant. Il est intéressant de noter que la résistance aux roulements représente 20% de la consommation de carburant dans le cas de véhicule de tourisme. Le reste de la consommation servant principalement à lutter contre la résistance de l'air (aérodynamique), à accélérer (inertie) et à gravir les pentes (gravité).

Le schéma de la Figure 9 présente l'amélioration des propriétés physiques que présentent les mélanges à base de silice hautement dispersible en comparaison de ceux à base de silice traditionnelle ou de noir de carbone.

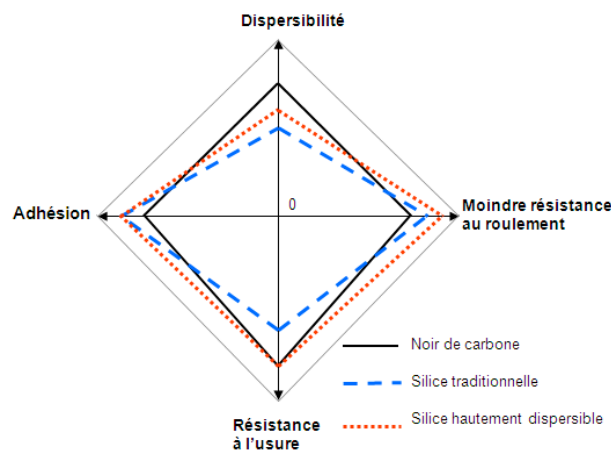


Figure 9 : Domaines de fréquence pour l'utilisation des pneumatiques [GUY 08]

La réalisation d'un nanocomposite destiné à la mise en oeuvre d'une bande de roulement a pour objectif l'obtention d'une dispersion en silice la plus fine possible (rayon moyen des agrégats finaux entre 20 et 80 nm) et la plus homogène possible dans l'élastomère afin de maximiser les propriétés finales du pneumatiques citées précédemment.

La clef de ce progrès est la capacité du nanocomposite à absorber l'énergie par unité de volume dans un domaine de sollicitations données. C'est le graphique de la Figure 10, représentant l'absorption d'énergie par unité de volume en fonction de la fréquence, qui nous permet de comprendre l'intérêt de la silice hautement dispersible par rapport aux silices ordinaires. En effet, la silice de nouvelle génération apporte un excellent compromis puisqu'elle permet une moindre résistance au roulement (domaine 1 à 100 Hz) tout en offrant une bonne adhérence (0.01 à 1 Méga Hz).

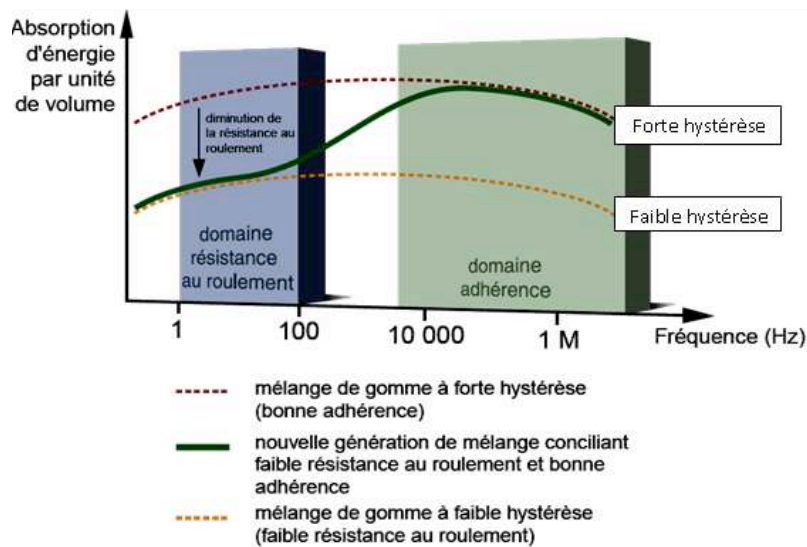


Figure 10 : Domaines de fréquence pour l'utilisation des pneumatiques [MIC 02]

Pour un pneu, l'adhérence et la moindre résistance au roulement sont directement liées aux mécanismes de dissipation d'énergie dans le pneu [MIC 02]. La dissipation d'énergie est la réponse du caractère visqueux de l'élastomère à la sollicitation mécanique. Elle est donc fonction de la température, de la fréquence, de l'amplitude de la déformation et du mode de sollicitation. Sachant que les propriétés viscoélastiques de l'élastomère sont l'image du comportement physique des chaînes macromoléculaires qui le constituent, il est possible de les modifier en perturbant les mouvements des chaînes grâce aux charges renforçantes. La

difficulté est que les performances de résistance au roulement et d'adhérence sont antagonistes.

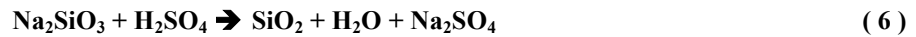
En effet, l'adhérence qui permet aux véhicules de tenir la route, de freiner dans des délais raisonnables et d'avancer nécessite le phénomène d'hystérèse ou de retard à la réaction mécanique. Par ce phénomène, une partie de l'énergie fournie est transformée en chaleur. En marche normale, cette perte d'énergie due à l'échauffement du pneumatique est la résistance au roulement. On souhaite la baisser sans compromettre les propriétés d'adhérence. Il se trouve que les déformations de la surface du pneumatique au contact avec les aspérités du sol génératrices d'adhérence se produisent à des fréquences élevées ( $10^3$  à  $10^7$  Hz) alors que les déformations de toute la structure du pneumatique produisant l'échauffement de celui-ci ont lieu à des fréquences de l'ordre de 100Hz [MIC 02]. Les deux territoires fréquentiels sont donc distincts mais le compromis a été trouvé avec le « pneu vert ». La silice a finalement permis d'élargir davantage la zone de transition vitreuse de façon à garder l'hystérèse à haute fréquence (adhésion) et de la baisser à basse fréquence (résistance au roulement).

En résumé et selon les informations données par Michelin, les nouveaux pneus Michelin 'vert' Energy Saver permettent de réduire la consommation d'essence d'environ 0,2 litre pour 100 km, cela se traduit par une économie de 3 % sur la consommation de carburant, c'est à dire 4 g de CO<sub>2</sub> pour 100 Km. Sa longévité kilométrique est de 20 à 40 % plus élevée que la moyenne des rivaux concurrents, ce qui signifie moins de produits à recycler, moins souvent. Au final, ce pneu vert nouvelle génération a un impact sur l'environnement inférieur de 30 % à ses concurrents. Le pneu « Energy Saver » a une durée de vie moyenne de 40 000 km, contre 30 000 km pour les concurrents. Un dernier intérêt de l'utilisation de la silice dans l'industrie pneumatique est la diminution des coûts énergétiques de production associés aux étapes de mélangeages lors de la mise en œuvre de la bande de roulement.

### **5.1.2 Synthèse industrielle**

La silice récupérée a été développée au début des années 1940 comme une charge de renforcement blanche pour les caoutchoucs et elle représente aujourd'hui 80% de la production des silices synthétiques. Utilisée seule ou en association avec le noir de carbone, les 2/3 de sa production sont dédiées au renforcement des élastomères. La silice récupérée

amorphe est obtenue par l'action d'un acide sur une solution de silicate de sodium suivant la réaction (1), puis par une réaction d'hydrolyse (2) :



La polycondensation de l'acide silicique  $\text{Si(OH)}_4$  donne naissance à des germes de silice. Suite à la formation de ces germes, la synthèse se poursuit en plusieurs étapes au cours desquelles la structure, la taille et la chimie de surface de la silice sont définies [ILE 79] :

- ✓ croissance : étape où la taille de la particule élémentaire est définie, en fonction des conditions de pH. En milieu acide, la formation de particules de petite taille est favorisée, tandis qu'en milieu basique, on forme des particules de plus grande taille. Les particules élémentaires sont assimilées à des sphères non poreuses.
- ✓ agrégation : des liaisons chimiques siloxanes (Si-O-Si) se forment entre les particules élémentaires pour former des agrégats, structures indestructibles. La formation des siloxanes résulte d'une réduction de condensation (élimination de molécules d'eau).
- ✓ agglomération : au cours de la recirculation, des liaisons hydrogènes se forment entre les agrégats pour former les agglomérats, structures pouvant être fractionnées lors du malaxage. Comme nous le voyons plus tard dans ce chapitre de bibliographie générale, l'agglomération dépend aussi des interactions de Van der Waals.
- ✓ urification : c'est une étape de filtration, lavage et séchage.
- ✓ mise en forme (poudre, granule, microsphere).

Pour désigner les charges renforçantes telles qu'elles se présentent après leur mise en forme, on parlera d'agglomérats (1 à 100  $\mu\text{m}$ ). Dans le cas de charges sphériques, le terme de microspheres pourra être employé (taille supérieure à 100  $\mu\text{m}$ ). La synthèse et la mise en forme des charges définissent un certain nombre de propriétés morphologiques et physico-chimiques qui jouent sur le degré de renforcement et la formation d'un réseau de charge. Selon Rouw et Kruif [ROU 89], les silices ont une dimension fractale de 2,1 lorsqu'elles sont arrangées selon un réseau de charges.

### 5.1.3 Aspects physico-chimique et propriétés structurales

#### ✓ Chimie de surface [LEG 98]:

La silice est hydrophile et hautement collante jusqu'à elle possède de nombreux groupements silanols (Si-OH) en surface. Comme le montre la Figure 11, cela lui confère une aptitude à la création d'agglomérats : liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles (-OH) des silanols. Ces interactions fortes sont un frein à la dispersion dans les matrices élastomères.

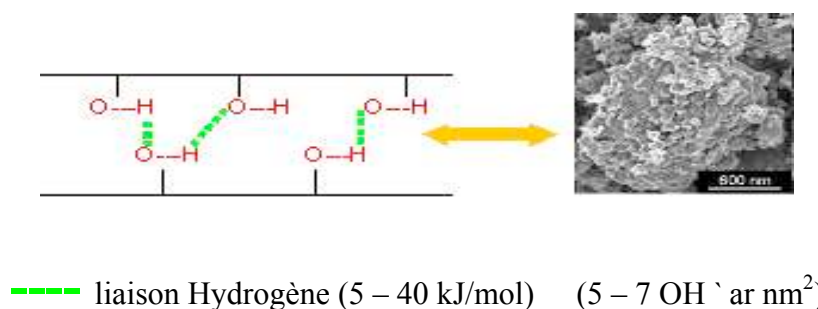


Figure 11 : Schéma représentatif de la cohésion de la silice dans un agrégat [CHO 04]

La connaissance de la nature et de la concentration des fonctions chimiques présentes en surface des agglomérats de silice sont des paramètres importants pour la dispersion. Les rattachés aux groupements présents en surface de la silice sont les siloxanes (Si-O-Si) et les silanols (Si-OH). Les siloxanes ne jouent aucun rôle dans la réactivité de la silice. Par contre, en présence d'eau, ils peuvent s'hydrolyser pour former des groupements silanols.

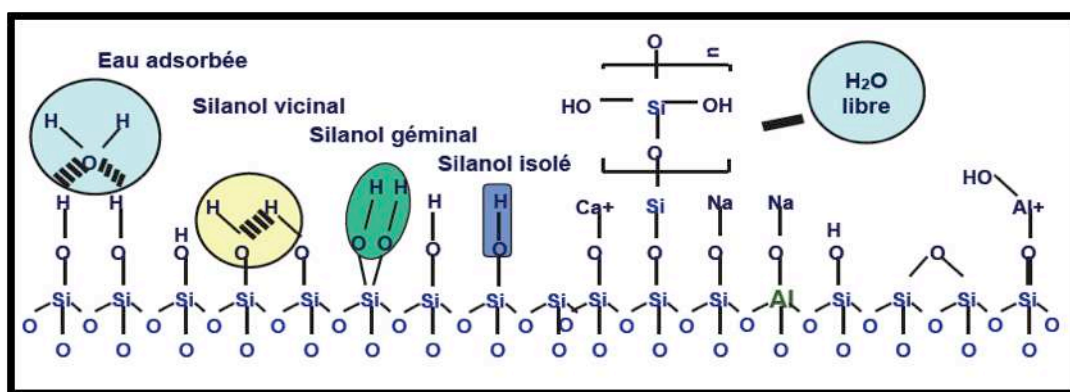


Figure 12 : Schéma représentant la surface de la silice [LEG 98]

Les silanols peuvent se présenter sous plusieurs configurations (isolés, géminés ou associés), illustrées par la Figure 12. Les silanols isolés ont un groupement hydroxyle rattaché à un

atome de silicium. Les silanols vicinaux possèdent deux groupements hydroxyles, chacun porté par un atome de silicium différent. Ils sont assez proches pour se lier entre eux par liaison hydrogène. Les silanols géminés possèdent deux groupements hydroxyles rattachés au même atome de silicium. En déterminant le taux de silanols présents sur la surface, une information est obtenue sur la quantité de fonctions qui peuvent réagir, ou interagir avec l'élastomère. La détermination de ce taux peut être faite par Analyse Thermogravimétrique (ATG) jusqu'à une corrélation peut être observée entre le taux de silanols et le taux d'eau adsorbée, ou par adsorption de molécules de méthanol sur les sites silanols.

Les différents types de silanols n'ont pas la même réactivité. En effet, des études ont montré que les silanols géminés ont une plus grande réactivité vis-à-vis d'un traitement de surface que les isolés [HUN 97].

Une autre information importante est la proportion des types de silanols. Les proportions de silanols géminés et de silanols isolés en surface peuvent être déterminées en RMN [MIC 02].

#### ✓ Structure de la charge :

La structure de la charge correspond à la manière dont les particules élémentaires s'assemblent pour former un agrégat ou un agglomérat (Figure 13). La structure des charges influe sur leur compacité et donc sur leur cohésion [ILE 79].

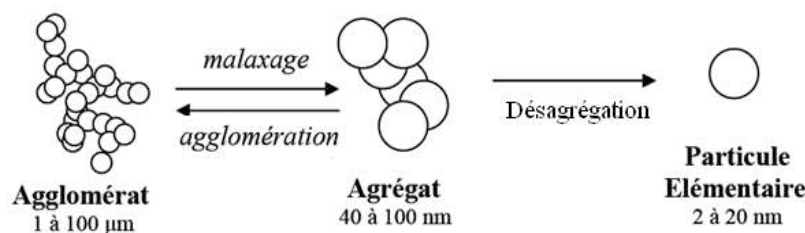


Figure 13 : Schéma représentant les différentes structures de la silice à différentes échelles [ROU 08]

Plus la charge a une structure haute et plus le nombre de contacts entre agrégats est faible. Cela induit une diminution de la cohésion dans les agglomérats formés. Inversement, des agrégats très denses formeront des agglomérats très cohésifs, difficiles à disperser. La Figure 14 illustre les notions de surface spécifique et de structure.



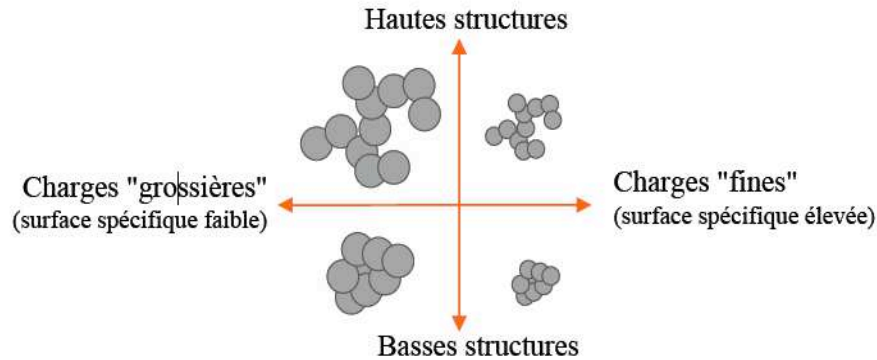


Figure 14 : Illustration des notions de surface spécifique et de structure [CAN 08]

### ✓ La surface spécifique :

La surface spécifique d'un solide est le rapport de sa surface totale, rugosité et pores ouverts compris, sur la masse de la particule. La surface spécifique s'exprime en  $\text{m}^2/\text{g}$ . La surface spécifique croît avec l'inverse du volume des particules. D'où la nécessité de disperser au maximum possible les amas d'agréats pour un meilleur renforcement. En effet, plus la surface spécifique est élevée et plus la quantité d'interface des charges avec l'élastomère est importante. Ainsi, on peut observer l'augmentation du renforcement du caoutchouc qui dépend entre autres de la quantité d'interface entre l'élastomère et les agrégats de la charge. La surface spécifique peut être mesurée par deux techniques correspondant à l'adsorption de molécules d'encombrement connues sur la surface du solide. Il s'agit de la CTAB et de la BET qui correspondent chacune à des mesures d'adsorption différentes : l'une en phase liquide (adsorption de bromure de cetyltriméthylammonium, CTAB), l'autre en phase gazeuse (adsorption d'azote, BET). La molécule de CTAB étant plus volumineuse que celle d'azote, la différence entre les valeurs des deux mesures donne une idée de la microporosité de la charge : une différence importante signifie des pores plus petits. L'adsorption ou l'hyssorption est le fait que des molécules de gaz ou de liquide (appelé adsorbat) soient retenues de façon réversible à la surface d'un solide (adsorbant) [GAT 07]. Selon les travaux de Donnet, la surface spécifique semble aussi intervenir dans la dispersibilité d'une charge puisque plus la surface spécifique des granulés ou microperles est grande et d'avantage l'énergie nécessaire pour les casser est élevée [DON 93].

✓ **Porosité :**

Pour les charges granulaires, il existe trois niveaux de densité :

- la densité du granule et la densité de tassement de la charge. La densité du granule peut être calculée en mesurant le volume de liquide non pénétrant comme le mercure qui déplace une masse donnée de la charge. La densité de tassement est la densité de lit. Elle est liée à la coulabilité de la charge. Elle est déduite à partir du volume qu'occupe une masse donnée de charge tassée.
- La densité de la particule élémentaire peut être mesurée par pycnométrie à l'hélium. Cette technique consiste à déterminer le volume d'hélium qui déplace une masse donnée d'échantillon granulaire dans un ballon. L'hélium est un gaz qui ne s'adsorbe pas. En raison de son faible diamètre moléculaire, il peut s'infiltrer jusque dans les porosités ouvertes les plus petites de la charge. Le volume réel qu'occupe la charge est déduit de la différence entre le volume du ballon et le volume d'hélium dans le ballon. Le volume  $V$  d'hélium est calculé connaissant la pression  $P$  d'hélium à partir de l'équation de gaz parfaits :  $PV=nRT$  où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$ , la température.

L'indice de finesse  $IF$  correspond au diamètre de pores le plus fréquent, mesuré à l'aide d'un porosimètre mercure. Il est indirectement relié à  $d_{mode}$  qui est le diamètre d'agrégat le plus fréquent, déterminé par sédimentation centrifuge.

Les indices de structure sont également déterminés par des mesures de porosimétrie au mercure. Plus les indices sont grands, plus la charge a des branchements irréguliers et étendus, diminuant ainsi la capacité d'empilement des agrégats et donc la densité des agglomérats. L'indice  $IS$  correspond à une mesure de la porosité "intra-agrégats". L'indice  $IS2$  correspond à une porosité plus macroscopique : il prend en compte les vides "intra-agrégats". Cet indice reflète donc mieux la structure des micro-vides. À partir de cet indice et de la densité des particules élémentaires  $\rho_p$ , il est possible de calculer la densité des agglomérats  $\rho_A$  et leur porosité  $\varepsilon$  :

$$\rho_A = \left( \frac{IS2}{100} + \frac{1}{\rho_p} \right)^{-1} \quad \text{et} \quad \varepsilon = 1 - \frac{\rho_A}{\rho_p}$$

(8)

La masse volumique apparente est parfois prise égale à la masse volumique du lit des charges par certains auteurs [WEI 10], négligeant le volume des vides inter-granules. D'autres auteurs la calculent à partir de l'indice de structure IS2 mesurée par porosimétrie mercure [COL 04].

✓ **La distribution de taille des particules :**

La granulométrie est la mesure de la taille des particules d'un matériau granuleux. Dans notre cas, il s'agit de particules macroscopiques : granulés ou microscopiques, mais aussi de la taille des agrégats. Notons que dans la littérature, la taille des particules est aussi appelée finesse. Il a été observé que les mécanismes de dispersion de la silice et du noir de carbone étudiés jusqu'ici dans une matrice élastomère dépendent de la taille initiale des particules [COL 04, COL 05, POW 82, KAO 75, RWE 91].

De nombreuses méthodes existent pour déterminer la taille des agrégats-particules [ALL 88a, ALL 88b]. Chacune de ces méthodes mesure une dimension de la particule différente. Par exemple, la microscopie optique et électronique mesure le diamètre de la surface projetée des particules par analyse d'images. Il est aussi possible de mesurer le diamètre de Ferret qui est la distance entre deux tangentes sur les côtés opposés de la particule. La méthode de sédimentation gravitationnelle ou centrifuge mesure le diamètre de Stokes qui est le diamètre de chute libre d'une particule assimilée à une sphère dans un fluide de viscosité connue. Il apparaît donc clairement la nécessité de préciser la méthode utilisée lorsque l'on donne les résultats d'une granulométrie, ainsi que la distribution à laquelle elle se rattache. En effet, une taille moyenne déterminée à partir d'une distribution en masse ne sera pas égale à celle obtenue à partir d'une distribution en nombre.

Les méthodes de caractérisation granulométrique peuvent être classées de la manière suivante :

- méthodes utilisant le principe de diffusion et de diffraction d'une onde électromagnétique par le milieu à caractériser. Parmi ces méthodes, on peut citer la diffraction des rayons X, la diffusion de lumière, la corrélation des photons [CHA96],
- méthodes acoustiques ou électro-acoustiques où l'on remonte à la distribution en taille des particules à partir des spectres d'atténuation des ultrasons,

- méthodes de visualisation couplées à des algorithmes d'analyse d'image (microscopie optique et électronique).
- compteurs à variation de résistance (compteur Coulter, compteur à mesure de temps de vol...)
- méthodes séparatives comme la sédimentation, la centrifugation et la chromatographie hydrodynamique [CAU 96],

Dans toutes ces méthodes, les particules sont soumises à des sollicitations mécaniques ce qui introduit une erreur inévitable dans la mesure. La plus ancienne et la plus utilisée de ces techniques d'analyse est la granulométrie par tamisage car elle est la plus simple.

Cette méthode fragmente les particules fragiles à cause des vibrations imposées pour permettre aux petites particules de se faufiler à travers les grosses. Le temps de fin de mesure peut dépendre de nombreux paramètres comme : la coulabilité du matériau, le taux de particules fines et le fait que des particules peuvent boucher les mailles des tamis à particules [DUM 11].

## 5.2 L'élastomère

Le styrene-butadiene-rubber est l'élastomère utilisé comme matrice de notre étude concernant la dispersion de charge silice. Les élastomères tels que le copolymère styrène-butadiène (SBR) possèdent des propriétés mécaniques spécifiques intéressantes : élasticité, déformabilité, perméabilité, bonne adhérence et capacité à absorber les irrégularités du sol et à amortir les chocs. Mais ces propriétés ne sont pas suffisantes pour des applications telles que le pneumatique (principal consommateur d'élastomères), où le matériau subit d'importantes contraintes et où les performances requises sont nombreuses : résistance à l'usure, adhérence ...

Les élastomères sont des polymères dont la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est voisine de la température ambiante ( $\approx 10 \sim 30^\circ\text{C}$ ) [CAN 08]. Leurs longues chaînes macromoléculaires forment un réseau jusqu'elles sont typiquement reliées entre elles par des enchevêtrements, des nœuds de réticulation ou des liaisons covalentes avec des charges minérales. Une fois réticulés, les élastomères se caractérisent par leur très grande déformabilité. Ils peuvent subir de grandes déformations réversibles avant rupture (jusqu'à

1000%). De plus, ils restent élastiques sur une gamme beaucoup plus étendue de températures (-50°C à 150°C, et même d'avantage) en comparaison de celles des polymères thermoélastiques. Les élastomères les plus utilisés dans le domaine du pneumatique sont brièvement présentés :

- Le caoutchouc naturel (NR) ou polyisoprène cis 1-4 : Il présente de très bonnes propriétés mécaniques, une bonne compatibilité avec la plupart des autres polymères, une bonne tenue aux basses températures, un mauvais comportement vis-à-vis des huiles et solvants usuels, une relative perméabilité aux gaz ainsi qu'une durée de vie assez limitée [IFO 87]. Le NR est utilisé en coulage avec le copolymère styrène-butadiène (SBR) dans la bande de roulement des pneus sportifs. Sa répartition dans les flancs et la bande de roulement des pneumatiques poids lourds, de génie civil et d'avion est importante puisque le NR présente une haute résistance et un faible échauffement sous l'action conjointe du poids et de la vitesse [MIC 05, IFO 87]. Il est aussi utilisé pour les mélanges de la carcasse pour ses propriétés collantes. Les élastomères qui suivent sont des polymères de synthèse dérivés du pétrole contrairement au NR obtenu par la transformation du latex naturellement sécrété par certains végétaux tel que l'hévéa.
- Le polybutadiène ou BR : Il a une très bonne résistance à la fatigue, à l'usure et au dérapage. Il est utilisé en association avec le SBR dans les bandes de roulement des pneumatiques en raison de son mauvais comportement sur sol mouillé [IFO 87, CAN 05].
- Le terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM) est utilisé dans la zone de flanc pour sa résistance à l'oxydation.
- Le nitrile-butadiène ou NBR, copolymère statique butadiène-acrylonitrile est utilisé dans la zone intérieure pour sa faible perméabilité aux gaz.
- Le polyisobutylène ou isobutylène-isoprène (IIR) est utilisé exclusivement dans la zone intérieure pour ses propriétés d'imperméabilité aux gaz. On lui préfère les chloro et bromo butyl dans les pneumatiques tubeless car, ceux-ci sont plus compatibles avec le SBR et le NR.
- Le styrène-butadiène (SBR) est un copolymère statistique et branché styrène-butadiène. Son taux de styrène varie généralement entre 16 et 40%. C'est l'élastomère synthétique le plus utilisé à l'heure actuelle et a été développé comme un excellent matériau de remplacement pour le caoutchouc naturel. Ses champs d'applications sont

variés mais la majeure partie de sa production est consacrée au domaine du pneumatique. Ses caractéristiques principales sont une bonne résistance à l'abrasion, une bonne tenue au vieillissement et à l'ozone. La teneur en styrène varie de 15 à 40% tandis que la microstructure du butadiène se décline sous trois configurations différentes : cis 1-4, trans 1-4 et 1-2. La composition du SBR est fixée selon la règle de Fox en fonction de la  $T_g$  que l'on souhaite obtenir [CAN 08]:

$$\frac{1}{T_g(K)} = \frac{\%BR}{T_g(BR)} + \frac{\%Styrène}{T_g(styrène)} \quad (9)$$

Le SBR est le composant majoritaire dans les bandes de roulement des pneus sportifs. Il est très résistant à l'abrasion grâce à sa partie styrénique. Il est souvent mélangé à des huiles minérales, à des hydrocarbures aromatiques ou halogénés. Les grades de SBR utilisés en pneumatiques sont ceux issus d'une polymérisation radicalaire anionique dans le cyclohexane. Ils offrent une faible résistance au roulement. La Figure 15 suivante illustre le copolymère SBR :

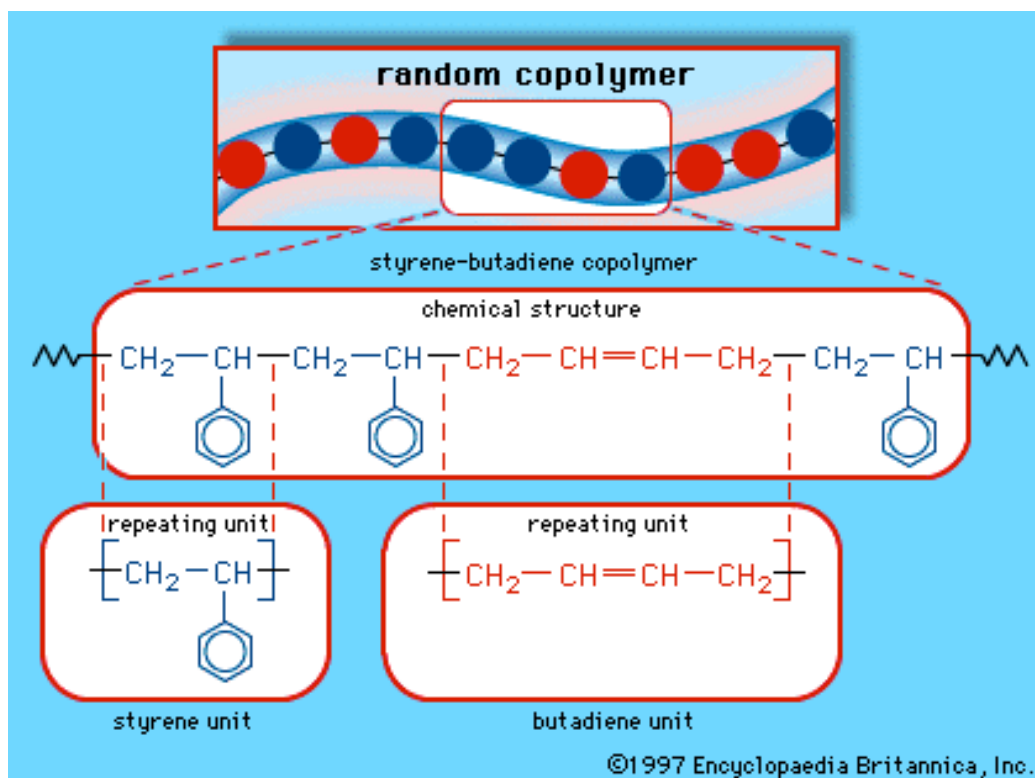


Figure 15 : Microstructure du copolymère Styrène Butadiène (SBR), selon *Encyclopedia Britannica*

### 5.3 L'agent de couplage

#### 5.3.1 Rôle global de l'agent de couplage

L'origine des agents de couplages provient du fait que les chercheurs dans l'industrie du pneumatique souhaitent améliorer la résistance à l'usure à partir de l'utilisation de silice comme charge renforçante [REN 06, PAR 03, XIE 10]. Comme la résistance à l'usure tient au fait que les chaînes macromoléculaires sont tenues entre elles par des liaisons fortes à l'interface macromolécule-charge, cela empêche le déchirement de la gomme du pneumatique. C'est la raison pour laquelle, l'utilisation de la silice en pneumatique a commencé tardivement. Il a fallu trouver des molécules de liaison entre l'élastomère et la silice qui, contrairement au noir de carbone (qui est la charge de renforcement traditionnelle), ne forme pas de liaison naturelle avec le caoutchouc [CHO 04]. Ces molécules de liaisons entre la charge et la matrice sont les agents de couplage. Contrairement à l'agent de couplage, un agent de recouvrement se lie chimiquement à la surface de la silice mais il ne permet aucune liaison chimique avec la matrice. Les agents de couplage ont une réaction spontanée avec la silice alors qu'il faut les activer lors de la vulcanisation [NIC 04, SAE 04, SAE 05] pour les voir réagir avec la matrice. On voit l'importance de la quantité d'interface entre la charge et l'élastomère ainsi que le nombre de liaisons pouvant s'établir entre les deux, d'où la nécessité de disperser jusqu'à la plus petite taille possible les micro-pertes ou les granules de silice afin d'augmenter la surface de contact élastomère-charge. L'agent de couplage répond à ce cahier des charges bien précis.

Quelle que soit leur configuration, les groupements silanols (Si-OH) présents sur la surface des silices ont tendance à se lier entre eux par liaison hydrogène si les distances qui les séparent le permettent. La forte réactivité surfacique des silices présente un handicap lors de la dispersion de charges et, par conséquent, entraîne un renforcement de l'élastomère amoindri. Pour allier à ce problème, une diminution des interactions charge-charge ainsi qu'une augmentation de l'affinité entre charge et élastomère est envisagée par l'intermédiaire de l'utilisation d'agent de couplage [DUG 03]. C'est le traitement chimique de la silice qui permet ces modifications d'interactions. L'agent de couplage joue le rôle de liant entre la silice et l'élastomère. Ces deux fonctions sont représentées ci-après :

- ✓ En se greffant sur la silice lors d'une chimisorption, il réduit le caractère hydrophile de la silice et facilite la dispersion de la charge dans la matrice,

- ✓ En réagissant avec l'élastomère, il renforce la liaison charge-élastomère pour améliorer les propriétés mécaniques du matériau final (Figure 16).

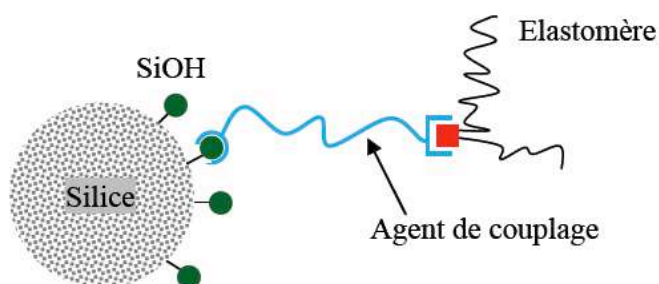


Figure 16 : Schéma du mécanisme d'action d'un agent de couplage [MIC 02]

L'agent de couplage le plus utilisé dans l'industrie du caoutchouc est le bis(triéthoxysilyl) tétrasulfane ou TESPT ou  $\text{Si}^{69}$  (nom commercial). Il est utilisé lors de notre étude. Il possède 6 groupes éthoxy. Ces groupes réagissent avec les silanols en surface de la silice : c'est la silanisation. D'autre part, les fonctions tétrasulfanes forment des liaisons S-C avec l'élastomère. La Figure 17 représente les réactions de cet agent de couplage avec la silice et avec le SBR.

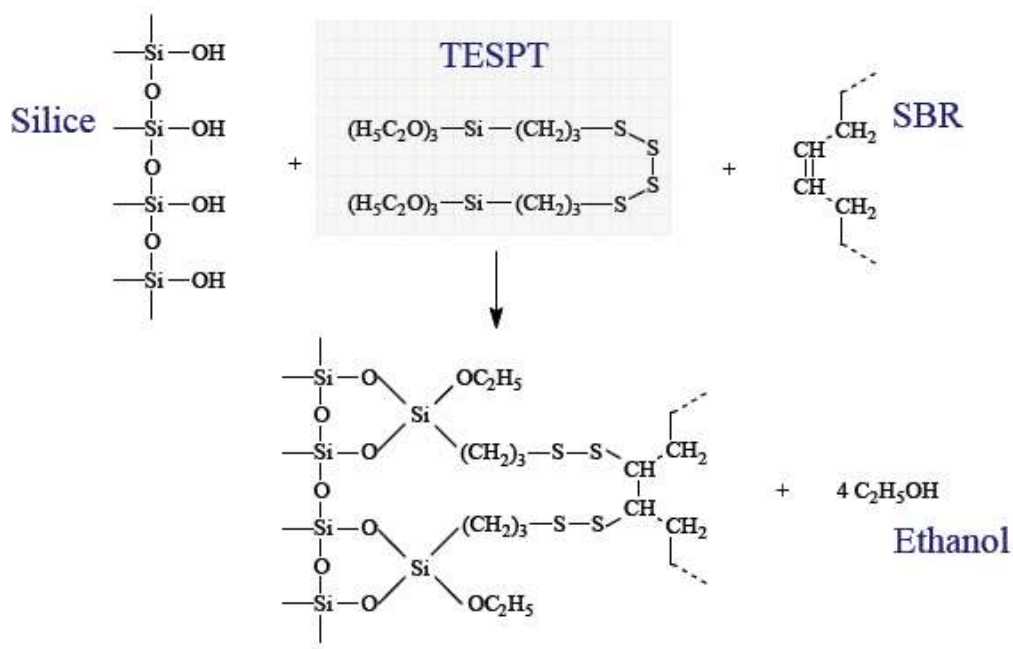


Figure 17 : Schéma des réactions du TESPT. Selon [LAP 99]

En moyenne, 4 des 6 groupes éthoxy du TESPT réagissent avec les silanols de la silice [CAS 05]. Les autres groupes ne réagissent pas ou condensent avec des silanes adjacents.



### 5.3.2 Effet du greffage de la silice par un agent de couplage sur la dispersion

L'utilisation d'un agent de couplage est incontournable dans les mélanges à base de silice. Il facilite la mise en œuvre des mélanges et améliore les propriétés mécaniques du matériau final, [SAE 04, ANS 05, CAS 05, SAE 06].

En effet, l'écrantage des sites silanols par l'agent de couplage réduit entre autres les liaisons hydrogène qui font la cohésion de la silice. La viscosité du mélange et l'énergie requise pour le malaxage sont donc considérablement réduites par la présence d'un tel agent dans le mélange [HAS 02, ANS 04].

D'autre part, l'amélioration des propriétés mécaniques et dynamiques est due à l'augmentation de la cohésion silice/élastomère, via l'agent de couplage. Les agents de couplage tels que le TESPT, possédant des atomes de soufre, interviennent dans la vulcanisation contribuant ainsi à un meilleur renforcement. Certains auteurs se sont concentrés sur l'effet du greffage de la silice par un agent de couplage sur l'état de dispersion final de la silice dans la matrice. Par de similaires observations en microscopie optique d'échantillons de mélange, Loëz et al. [LOP 05] commentent la dispersion d'une silice greffée par un agent de couplage (image b) et d'une silice brute (image a) dans une matrice de SBR (Figure 18).

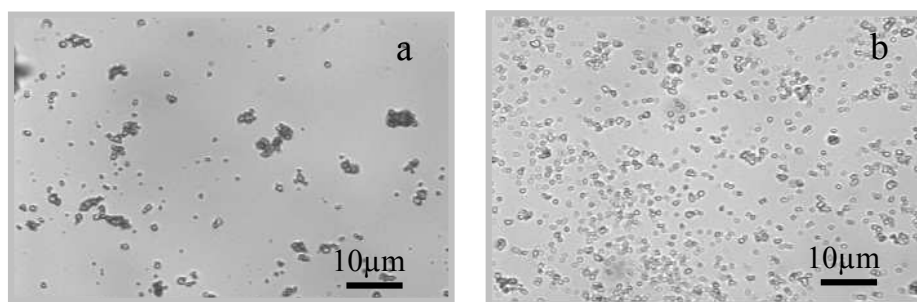


Figure 18 : Image MET, dispersion avec ou sans agent de couplage [LOP 05]

Ces clichés montrent bien que les états de distribution et de dispersion sont largement améliorés par le greffage de la silice.

Par l'intermédiaire d'observations en microscopie électronique en transmission, Laëra [LAP 99] a de son côté observé l'influence de deux agents de surface (agent de couplage et de recouvrement) sur la dispersion de la charge (Figure 19).

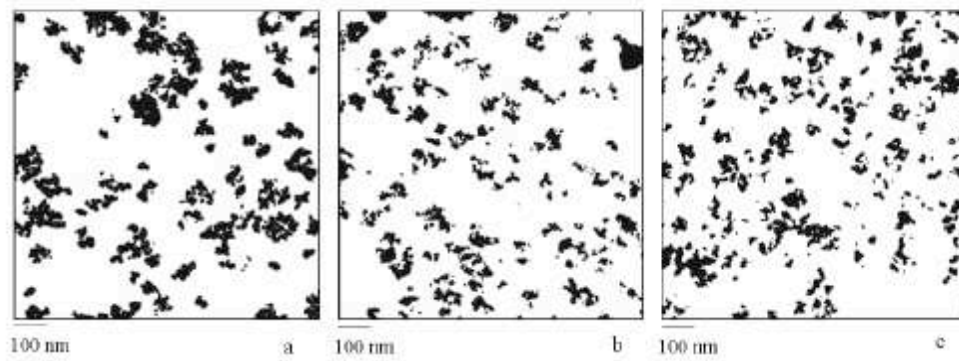


Figure 19 : Observation de la dispersion des charges à 55 pce dans le SBR [LAP 99]

Dans cette Figure 19, l'image a) correspond à une silice brute, l'image b) est une silice greffée par un agent de recouvrement et l'image c) représente la dispersion d'une silice greffée par un agent de couplage. En présence d'agent d'interface (de recouvrement ou de couplage), on observe une bonne dispersion homogène de la silice (la taille moyenne des agrégats d'une silice varie peu). L'existence ou l'absence de liaisons covalentes à l'interface polymère/silice ne semble pas affecter la dispersion. Mais, en l'absence totale d'agent à l'interface, la silice se présente sous forme d'objets plus gros en fin de mélange.

Les études d'échantillons en sortie de mélangeur permettent de mettre en évidence l'influence d'un traitement de surface sur la qualité de la dispersion, mais elles ne permettent pas de déterminer l'influence de ce traitement sur les mécanismes de dispersion. Seules les études en rhéologie le permettent. L'équipe de Manas a déjà travaillé sur la question en mesurant in-situ l'évolution du rayon de silices greffées par le TESPT dans une matrice SBR liquide de faible masse molaire, lorsque celle-ci est soumise à un certain cisaillement [SCU 01].

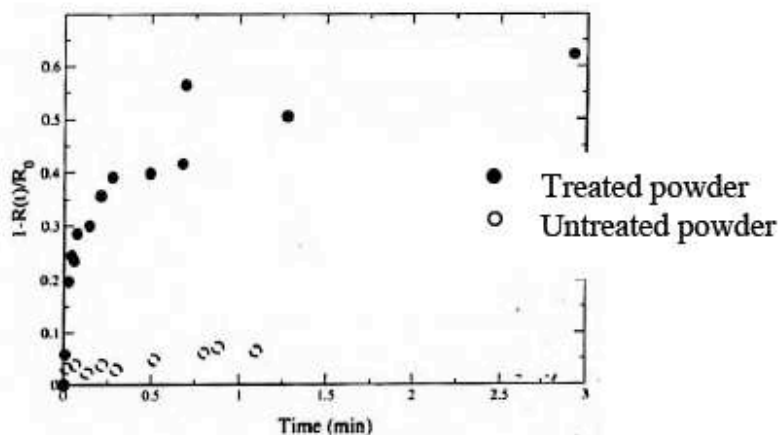


Figure 20 : Cinétiques d'érosion d'une silice traitée et d'une silice non-traitée [SCU 01]

Leurs observations à l'égard des éléments de réponse : le traitement de surface améliore les cinétiques d'érosion de la silice dans la matrice. Le rayon des charges diminue plus rapidement et de manière plus significative (Figure 20). Ceci s'explique par la diminution de la cohésion des agglomérats et des interactions entre charges. Les cinétiques d'érosion sont accélérées par le traitement ex-situ des agglomérats. Ces observations seront utilisées dans les discussions futures suite aux résultats obtenus.

### **5.3.3 Recouvrement chimique de la charge par un agent de couplage**

La réaction entre la silice et l'organosilane s'appelle la silanisation. En industrie, la silanisation est une réaction qui se passe in-situ en mélangeur interne. L'organosilane est généralement introduit en même temps qu'une partie de la silice mais il peut aussi être introduit lors d'un retraitement de la silice. Les mécanismes de dispersion et l'état final du nanocomposite obtenu peuvent être influencés par la présence d'une amine [VAL 06], par du polybutadiène [CHO 03], par des additifs [SHE 95], par une modification de la surface de la silice par un plasma [MAT 04] ou encore par un traitement thermique de la silice [PAR 05]. Ces traitements ex-situ de la silice [WU 08] sont réalisés afin d'étudier l'effet du greffage sur la dispersion. La silanisation est une chimisorption qui se déroule en plusieurs étapes, qu'elle se passe ou non en mélangeur interne. Un exemple de réaction de greffage par chimisorption est donné dans le cas d'un éthoxysilane [DIE 05], [HUN 97], [HUN 98]. Tout d'abord, la diffusion des molécules de l'organosilane sur les sites actifs de la silice est observée, puis c'est l'adsorption des molécules sur la surface de la charge. Il y a aussi l'hydrolyse des groupements éthoxy du silane et cette étape est nécessaire pour l'amorçage de la silanisation. Elle s'accompagne d'un dégagement d'éthanol. Enfin les réactions des groupements éthoxy sont observées. Premièrement, c'est la réaction primaire correspondant à un greffage d'un éthoxy sur les groupements silanols de la charge. Ensuite, il s'agit de la réaction secondaire : réaction des groupements éthoxy résidents (n'ayant pas encore réagi sur les molécules greffées) avec les silanols de la charge localisés à proximité. La réaction secondaire peut aussi être une polycondensation avec les groupes éthoxy voisins. Pour mettre en évidence le schéma réactionnel de la silanisation, une étude en chimie théorique de la réaction entre l'agent de couplage et la silice a été menée par Ren et son équipe [REN 06]. Enfin, une étude des aspects thermodynamiques de la modification de surface des silices a été réalisée par Castellano et son équipe [CAS 05].

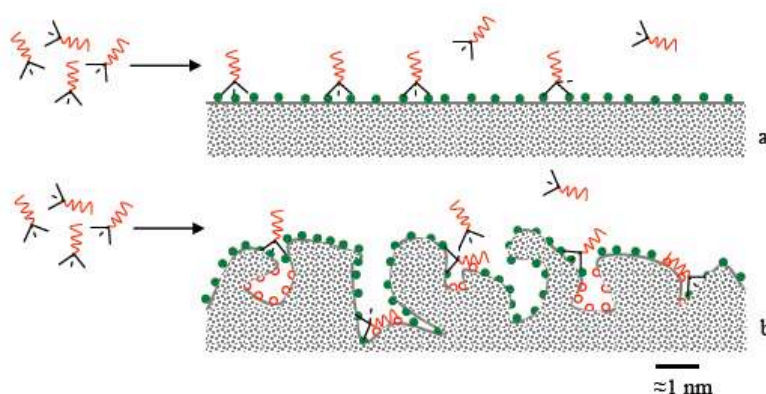
Concernant la réaction entre le SBR et l'agent de coulage, le Si<sup>69</sup> attaque en  $\alpha$  de la double liaison carbone de l'élastomère SBR [CHO 01]. Le  $\pi$  roton en  $\alpha$  est fragilisé alors que la double liaison le stabilise. L'interaction agent de coulage-SBR se fait via le soufre. La température d'activation du Si<sup>69</sup> pour réagir avec la silice n'est pas connue. Cette réaction est considérée spontanée alors que celle de la réaction avec la matrice doit être activée lors de l'étape de vulcanisation.

Diverses techniques de caractérisations peuvent être utilisées afin d'estimer le rendement du greffage lors de la chimisorption des molécules d'agent de coulage sur la silice. Celles-ci sont la Résonnance Magnétique Nucléaire de l'isotope <sup>29</sup>Si. Le principe de la RMN est de caractériser la chimie de surface de la silice : la différence du nombre de groupements silanols mesurés avec ou sans greffage de l'agent de coulage correspond au rendement du greffage [HUN 97]. La deuxième technique de caractérisation du rendement de greffage est le dosage carbone et soufre [CAS 05]. Les dosages des taux de carbone et de soufre sont réalisés par analyse élémentaire. Ils donnent les pourcentages massiques des éléments carbone et soufre contenus sur la silice : masse de carbone ou soufre élémentaire rapportée à la masse totale de l'échantillon. Le taux de soufre permet de déterminer le nombre de molécules de silane ayant réagi et d'en déduire le nombre équivalent de molécules greffées par unité de surface. Le taux de carbone, rapporté au nombre de molécules de silane greffées, permet de calculer le nombre de lieds éthoxy ayant réagi par molécule. Si on prend l'exemple de la structure de la molécule de TESPT :  $(C_2H_5O)_3-Si-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-Si-(C_2H_5O)_3$  ; 4 atomes de soufre sont détectés par molécule greffée. Le nombre d'atomes de carbone détectés dépend de la structure du greffon : pour 4 éthoxy ayant réagi, 10 atomes de carbone sont détectés.

La thermogravimétrie est aussi une technique pour déterminer le rendement du greffage de l'agent de coulage sur la surface de la silice [RAM 04]. Cette analyse ATG permet de mesurer des variations de masse au sein d'un échantillon soumis à un gradient de température. Connaissant les températures de dégradation des molécules de silane, il est possible de remonter à la masse de l'organosilane greffé. Le rendement correspond alors au rapport entre la masse de molécules greffées et la masse de molécules introduites. En moyenne, 4 des 6 groupements éthoxy du TESPT réagissent avec les silanols de la silice [CAS 05]. Les autres groupements ne réagissent pas ou condensent avec les agents de coulage adjacents.

Dans la littérature, on trouve que pour une silice de type ZEOSIL fabriquée par Rhodia, avec 8% massique d'agent de coulage rapporté à la quantité de silice, 2/3 de la surface de la

silice est recouverte par l'agent de coulage. De même, pour 12% massique d'agent de coulage par rapport à la quantité de silice on atteint le maximum de recouvrement. Le taux de recouvrement dépend de la surface spécifique de la silice, c'est-à-dire de l'accessibilité liée à la porosité de la silice. Roux [ROU 08] a travaillé sur ces aspects de porosité et d'accessibilité. La Figure 21 illustre ses travaux et montre l'influence de la rugosité et de la porosité de la surface de la silice sur le greffage chimique de l'agent de coulage. En effet, on remarque que la rugosité et la porosité sont des freins à la chimisorption de l'organosilane sur la silice.



**Figure 21 : Illustration du greffage du silane sur la surface d'un pore de silice [ROU 08]**

Concernant la Figure 21, l'image a) correspond à la surface de silice lisse et l'image b) représente une surface de silice tortueuse. Cette représentation (à l'échelle de quelques nanomètres) illustre bien la notion de différence d'accessibilité des sites silanols en fonction de la rugosité de la surface. Lorsque la surface des pores est lisse, les molécules d'agent de coulage peuvent se greffer les unes à côté des autres, le greffage est uniquement limité par l'encombrement stérique. Dans le cas où la surface est irrégulière, certains sites silanols sont rendus inaccessibles par la présence de molécules sur les sites voisins : la tête de la molécule de l'agent de coulage recouvre une partie de la surface et donc des agents de coulage libres. Ces molécules énérantes vont avancer vers des sites plus accessibles ou condenser en chemin avec des lieds d'agent de coulage non greffés et non hydrolysés.

La plus simple, la plus rapide et la plus courante des méthodes de laboratoire pour le greffage de la silice par un éthoxysilane est le greffage dans un solvant organique [PLU 82]: mélangeage de la silice avec l'organosilane dilué dans un solvant organique. En milieu solvant, les silanes sont hydrolysés avant de se condenser avec les silanols de la surface. De nombreux auteurs y font référence [KRY 97], [HUN 98], [CAS 05].

Les solvants les plus couramment utilisés pour le greffage des silices par le TESPT sont le toluène [VAN 95], [KHA 05], [LOP 05], le dichlorométhane [CAS 05], ou encore un mélange méthanol/eau [KRY 97]. Les dispositifs employés doivent remplir deux fonctions : agiter la solution pour homogénéiser la répartition des molécules de silane et chauffer pour extraire le solvant.

#### ***5.3.4 Effets des conditions opératoires sur le greffage de l'agent de couplage***

Le greffage par voie solvant est affecté par de nombreux paramètres : la concentration en silane, la température, le pH de la silice, le taux d'eau adsorbé en surface de la silice. L'effet de ces différents paramètres peut être étudiée en déterminant les vitesses des cinétiques de réaction en direct, pendant le greffage, par mesure du taux d'éthanol dégagé [HUN 98] (l'hydrolyse d'une mole d'éthoxy produisant une mole d'éthanol).

- Influence de la quantité d'eau adsorbée

En comparant la même silice avec différents taux d'eau adsorbée, Hunsche et al. [HUN 97] montrent que l'efficacité de la réaction est largement réduite lorsqu'il y a de l'eau libre en surface de la silice. Les vitesses de réactions sont également diminuées [HUN 98].

- Influence de la température

En mélangeur, une température élevée et/ou un temps de réaction long améliorent le degré de silanisation [DIE 05] et accélèrent la réaction [HUN 98]. À partir de 60°C, l'hydrolyse et la réaction de greffage deviennent significatives. Au-delà de 120°C, ces réactions sont très rapides. La Figure 22 donne l'évolution du taux d'éthanol dégagé par molécule de l'organosilane, pour différentes températures.

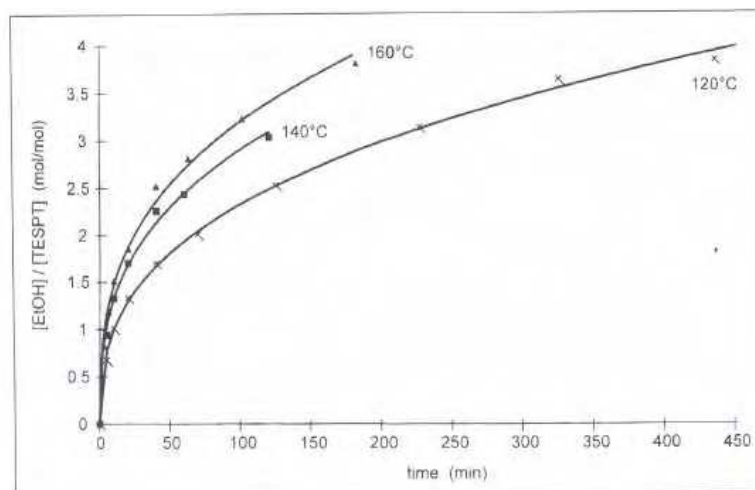


Figure 22 : Suivi de la silanisation en fonction de la température de réaction, [HUN 98]

Selon [CHO 01], le taux d'élastomère lié augmente avec la température de stockage. Choï et son équipe ont aussi démontré que la conservation des échantillons nanocomposites à une température inférieure à  $-15^{\circ}\text{C}$  évite toute évolution du taux d'élastomère lié. Ces résultats signifient les précautions à prendre en compte pour la conservation des échantillons après leur mise en forme, dans le but d'obtenir des échantillons durables et analysables à tout moment.

- Influence du taux introduit d'organosilane

Il est acquis que pour les mélanges industriels, l'utilisation d'agent de coulage en excès est à éviter : d'une part, pour des raisons économiques et d'autre part parce que l'amélioration des propriétés mécaniques n'est pas proportionnelle au taux de silane. En effet, les propriétés des mélanges sont largement améliorées dès les faibles concentrations en organosilane et de fortes concentrations peuvent avoir des effets négatifs sur les propriétés du produit final. Le Tableau 3 illustre bien cette notion de taux d'agent de coulage et donne la résistance à la rupture des différents mélanges vulcanisés en fonction de leur teneur en TESPT [SAE 05]. Sae-Oui et al. concluent que le taux de silane optimal se trouve entre 5 et 10 % (cs = g de silane pour 100 g de silice). Nos résultats sont essentiellement dans cette gamme de taux d'agent de coulage introduit.

Taux de silane (pcs)	0	5	10	15	20
Résistance à la rupture (N/mm)	43,9	51	43,3	35,1	35,3

Tableau 3 : Résistances à la rupture de vulcanisats, influence du taux de silane [SAE 05]

Concernant la réaction de greffage en elle-même, Hunsche et al. [HUN 98] montrent que le nombre de moles d'éthanol dégagées par mole de TESPT introduite est plus important à faible concentration en organosilane (Figure 23). Mais la réaction secondaire entre les groupes éthoxy est moins importante car les molécules de silanes greffées sont très éloignées. Ainsi, les molécules de silane sont plus "efficaces" lorsqu'elles sont peu nombreuses et on observe moins de condensation des molécules entre elles.

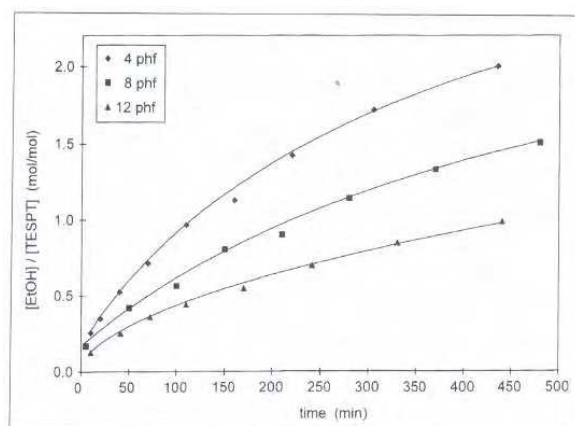


Figure 23 : Suivi de la réaction de greffage du TESPT, influence du taux de TESPT, [HUN 98]

- Influence du temps de stockage

La réaction peut évoluer pendant 100 jours après le greffage. Cette évolution est d'autant plus marquée si la silice est stockée à température ambiante et dans des récipients ouverts [HUN 97]. Selon les travaux menés par Choï et son équipe [CHO 01], il faut savoir que le taux d'élastomère lié augmente pour des mélanges stockés à température ambiante et réalisés avec un agent de coulage. Par contre, concernant des mélanges similaires entre SBR et silice, le taux d'élastomère n'évolue plus après la fin du mélangeage.

- Influence du pH de la silice

Lorsque la surface de la silice est basique ou acide, la vitesse de réaction est accélérée et on a un meilleur rendement de greffage que lorsque son pH est neutre [HUN 97], [HUN 98].

Dans ce paragraphe, nous avons montré les différentes méthodes de greffage ex-situ de la silice par un agent de coulage (le TESPT). Les techniques de caractérisation des silices greffées ainsi que les paramètres influençant la réaction de greffage ont été brièvement abordés.



## 6. Caractérisation des systèmes chargés

Peu de chercheurs ont travaillé sur la cinétique de dispersion des charges au sein d'une matrice élastomère. Néanmoins, nous pouvons citer les travaux de White et al. [WHI 06] qui a observé la dispersion de charges (CaCO<sub>3</sub>, silice, noir de carbone) dans plusieurs matrices telles que du SBR, du NBR ou de l'EPDM.

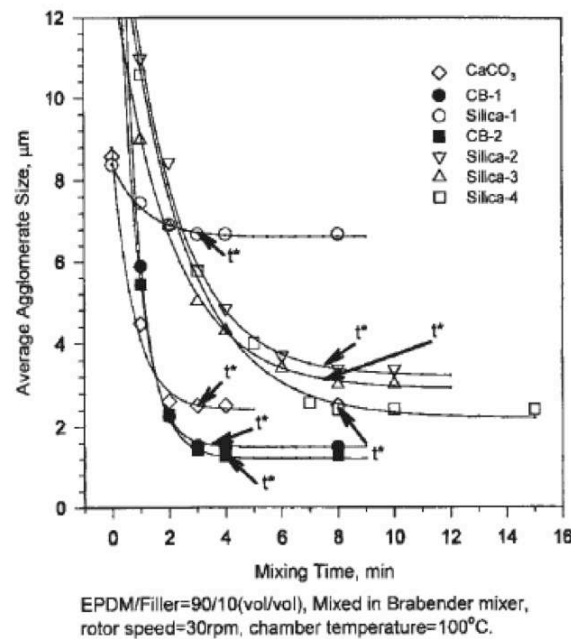


Figure 24 : Suivi de la taille des agglomérats en fonction du temps de mélangeage [WHI 06]

La Figure 24 montre l'évolution de la taille des agglomérats en fonction du temps de mélangeage puis en fonction de la position des agglomérats dans le mélangeur interne. Ces travaux montrent que pour 30 rotations par minute des rotors, la cinétique de désagglomération est très rapide puisque la taille finale des agglomérats est atteinte pour 6 minutes de mélange. Une relation empirique permettant le calcul de la taille des agglomérats ( $d$ ) en fonction du temps de mélangeage a été présentée dans le papier de White et al. :

$$d(t) = [(d_0)^3 - (d^*)^3 \exp(-3kt) + (d^*)^3]^{1/3}$$

Les paramètres de cette relation correspondent à :  $d_0$  est la taille initiale des agglomérats en début du mélangeage,  $d^*$  est la taille finale des agglomérats,  $k$  est une constante de rupture pour les agglomérats et  $t$  est le temps de mélangeage.

Malgré ces travaux de White et son équipe, peu de chercheurs ont choisi de poursuivre l'étude des phénomènes liés à la cinétique de dissolution des suspensions concentrées en charge. C'est pourquoi la cinétique de dissolution des suspensions concentrées en charges dans une matrice élastomère doit être étudiée. Les descripteurs de dissolution utilisés pour caractériser les états et la cinétique de dissolution sont ainsi présentés ci-après.

## 6.1 Microscopie Electronique en Transmission

Le premier des descripteurs de dissolution utilisé est la microscopie afin d'obtenir une représentation visuelle de l'état de dissolution et en particulier la taille finale des agrégats [ARA 97, COR 05, KOH 05]. La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour Transmission Electron Microscopy) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,8 Ångströms. Les images obtenues ne sont généralement pas significatives, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique, typiquement un logiciel de traitement d'image. Contrairement aux microscopies optiques, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques.

La technique d'analyse consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et d'utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Trois moments existent pour calculer les rayons de particules dans le cas d'une distribution d'objets :

$$R_n = \frac{\sum_i N_i \cdot R_i}{\sum N_i} \quad \text{Rn qui correspond au rayon moyen en nombre} \quad (10)$$

$$R_s = \frac{\sum_i S_i \cdot R_i}{\sum S_i} = \frac{\sum_i N_i \cdot R_i^3}{\sum N_i \cdot R_i^2} \quad \text{Rs qui correspond au rayon moyen en surface} \quad (11)$$

$$R_v = \frac{\sum_i V_i \cdot R_i}{\sum V_i} = \frac{\sum_i N_i \cdot R_i^4}{\sum N_i \cdot R_i^3} \quad R_v \text{ qui correspond au rayon moyen en volume} \quad (12)$$

La surface des agglomérats, le périmètre et la forme sont des données précieuses afin de caractériser la cinétique de dissolution et de comparer les états de dissolution entre chacune des silices.

Il est souhaitable de s'affranchir du problème de superposition des agrégats. Ce problème est causé par l'obtention d'une image en 2D d'un échantillon en 3D. L'observation des images au MET et la comparaison des différents clichés obtenus sont délicates puisque les échantillons observés proviennent de coupes ultrafines dont on ne connaît pas exactement l'épaisseur. L'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'échantillon observé est connu et il varie de 50 à 100 nm. Néanmoins, il est difficile d'analyser une image 2D à partir d'un système en 3D tel qu'un réseau de charge. Les agrégats formant le réseau de charge peuvent se chevaucher ou se toucher lors d'une projection en 2D alors qu'en réalité ces agrégats sont indépendants dans le réseau de charge 3D. De même, la taille des agrégats varie selon l'endroit où est réalisée la coupe (Figure 25). Plusieurs études dans la littérature ont récemment été consacrées à l'analyse des clichés obtenus en MET (réseau 3D projetés en 2D) : comprendre les problèmes de visualisation en 2D d'un échantillon 3D. Les travaux de Corte et al. Puis de Kohjiya et al. ont apporté beaucoup d'informations afin de réduire l'incertitude de mesure suite à l'observation en 2D d'un réseau de charge en 3D [COR 05, KOH 05].

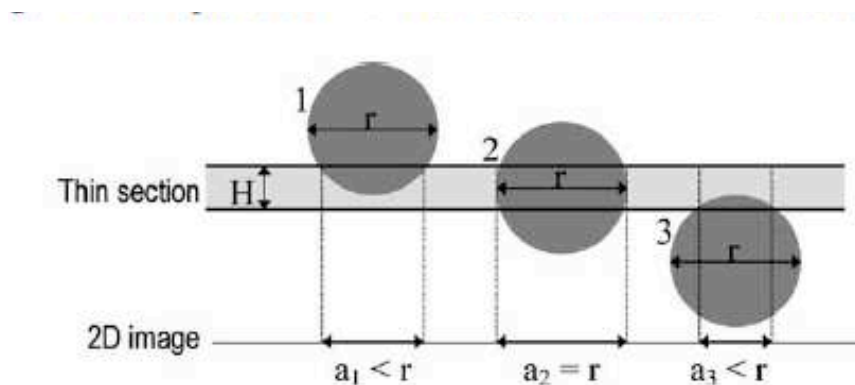


Figure 25 : Etude de l'effet de projection en 2D d'un objet en 3D [COR 05]

Bien que chacune des articles 1, 2 et 3 de la Figure 25 possèdent le même diamètre réel, il est montré que les diamètres apparents mesurés sont différents. Cette déviation de mesure est

causée par l'effet de projection. L'éventualité de mesurer le diamètre réel pour ce type de particule s'explique par le fait que le plan de coupe passe par le centre de gravité de la particule. Néanmoins, le plan de coupe est complètement aléatoire lors de la réalisation des échantillons des systèmes chargés SBR/silice. Enfin les travaux de Mélé [MEL 02] montrent que l'observation de clichés obtenus en MET ne permettent pas l'analyse d'un réseau de charge, comme le montre la Figure 26, et encore moins une étude de la dimension fractale.

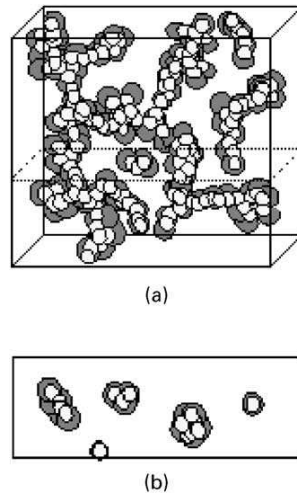


Figure 26 : Etude de l'effet de projection en 2D (a) d'un réseau de charge en 3D (b) [MEL 02]

## 6.2 Taux d'élastomère lié

On a vu que le taux d'élastomère [LEB 01] lié la fraction massique d'élastomère qui s'est liée irrémédiablement à la silice par rapport à la quantité initiale de cet élastomère. Les chaînes polymères liées à la charge ont une mobilité réduite par rapport à celle des chaînes libres. Elles forment une interface (couche de polymère vitreux et lié) autour des granules de la charge. L'épaisseur de cette interface dépend entre autres des propriétés physico-chimiques de la charge et de son affinité avec la matrice polymère et joue un rôle dans l'obtention de la taille finale des agrégats [ARA 97]. Le taux d'élastomère lié, noté %BdR, est défini simplement par la relation suivante [LEB 01] :

$$\%BdR = \frac{\text{masse finale élastomère lié}}{\text{masse initiale élastomère total}} = \frac{M_{\text{élastomère lié}}}{(M_{\text{ech}}) \cdot (\varphi_{\text{SBR}})} \quad (13)$$

*M* élastomère lié est la masse (g) de polymère restée liée à la silice après extraction de la matrice polymère, *M*<sub>ech</sub> est la masse initiale de l'échantillon (l'élastomère lié) et  $\phi_{SBR}$  est la proportion massique de SBR dans l'échantillon.

Le caoutchouc qui s'adsorbe à la surface des charges a précisément été étudié dans le cas de dispersion de charge dans le polydiméthylsiloxane [ARA 97, LEV 97] et pour les dispersions de noir de Carbone [VIL 56] ou de silices [SUZ 04, ARR 04, CHO 02, CHO 01, MEI 74, MEI 93] dans les caoutchoucs. L'élastomère lié est chimiquement défini comme la phase de caoutchouc qui ne peut pas être extraite par des solvants organiques. Cette interface peut se former au cours du processus de mélange pour les systèmes chargés. L'explication de ce greffage est une adsorption physique ou une adsorption chimique, sous l'effet ou non d'une interaction mécanique. La formation de caoutchouc lié dépend de la polarité, de la microstructure du polymère ainsi que de la structure et de l'activité de surface de la charge. La nature et la force d'interaction charge-matrice affectent la teneur en élastomère lié. Ce dernier a été reconnu comme un facteur important dans le mécanisme de renforcement du caoutchouc et il est souvent considéré comme une mesure de l'activité de surface de la silice [LEB 01]. En général, la teneur en caoutchouc lié est mesurée en extrayant par l'intermédiaire d'un solvant le caoutchouc non adsorbé. Les facteurs influençant le taux d'élastomère lié lors de sa mesure sont la nature du solvant, la température et le temps d'extraction. La variation du taux d'élastomère lié lors du mélange a été étudiée pour chacun des nanocomposites obtenus en fonction du temps de mélange.

Il faut aussi savoir que le taux d'élastomère lié dépend du type d'élastomère (la microstructure) [MEI 74, BER 02] : saturé ou insaturé, polaire ou apolaire, la configuration stéréoséquentielle, la masse molaire en nombre, la distribution de masse. Enfin le taux d'élastomère lié dépend des conditions de préparations du mélange telles que le type de malaxage (T°C, régime, taux de cisaillement  $\gamma$ , temps de mélange ...), le temps de stockage, la présence ou non d'un agent de coulage [CHU 94 – CHO 01].

Ce taux permet l'étude des facteurs influençant le mélange. Le taux d'élastomère lié dépend de la surface disponible pour le greffage des chaînes d'élastomère sur la charge. Plus la silice est désagglomérée et plus cette surface augmente, augmentant ainsi le %BdR : le taux d'élastomère lié est relié à l'état de dispersion. À partir du %BdR, il est théoriquement possible de remonter à la taille moyenne des agrégats.

### 6.3 Rhéologie dynamique

La rhéologie est la science qui étudie la déformation et l'écoulement des matériaux, qu'ils se présentent sous forme liquide, solide ou fondue, en terme d'élasticité ou de viscosité des matériaux. La rhéologie, dans le cas d'élastomères chargés, permet de mettre en lumière les processus de relaxation à différentes échelles grâce à leurs réponses physiques sous l'effet de contraintes ou déformations extérieures. La rhéologie est donc un outil important dans la caractérisation des nanocomposites [CAS 08, CAS 10, VIG 98, GAL 01, ELI 07, ELI 08, SHI 08]. On peut ainsi établir un lien entre la structure moléculaire du polymère chargé et sa réponse à une contrainte ou à une déformation. Principalement deux essais sont réalisés : le premier étant le balayage en déformation et le deuxième, le balayage en fréquence.

Payne [PAY 62] a étudié les balayages en déformation de composites chargés en noir de carbone. Pour des déformations plus petites qu'une déformation critique, le module dynamique ne varie pas avec la déformation (domaine linéaire). Les petites déformations ne changent pas la structure du type de réseau créée par les charges. Lorsque l'amplitude de déformation augmente et au delà d'une déformation critique, une chute des modules est observée. Les propriétés dynamiques présentent une non-linéarité attribuée à la rupture du réseau d'agrégats ou d'agglomérats. Payne relie donc ce comportement à des phénomènes d'agglomération et désagglomération. Si l'amplitude de déformation continue d'augmenter (à plus de 15% de déformation) [ULM 74], le réseau est détruit et les propriétés dynamiques deviennent à nouveau indépendantes de la déformation. Cette dépendance de la déformation est donc due à la rupture de l'agglomérat qui contribue à la dissipation d'énergie dans les composites [HEI 02]. Elle est connue sous le nom d'Effet Payne. L'amplitude de déformation critique dépend fortement du taux de charge. Un composite très chargé, dans lequel les charges forment un réseau percolant, sera plus rigide qu'une matrice seule chargée. La rupture du réseau se produira alors à plus basse déformation, le domaine linéaire est réduit. Amari et Watanabe [AMA 83] ont réalisé des balayages en déformation à une fréquence de 10 rad/s pour des suspensions de noir de carbone dans une matrice poly(éthylène-co-acétate de vinyle), EVA, à différents taux de charge. A cette fréquence, les valeurs des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  sont fonction du réseau de particules formé qui va induire un temps de relaxation long. La structure formée peut se rompre lorsque l'amplitude de déformation augmente, et  $G'$  et  $G''$  vont diminuer. Dans des composites seuls chargés, le réseau ne va pas se former et la dépendance de  $G'$  et  $G''$  avec la déformation est pratiquement celle de la matrice [AMA 97]. Leonov et Carrot [LEO 90, CAR 10] ont aussi présenté

Précisément les mécanismes de réarrangements au sein des agglomérats associés à une perte d'énergie visible via le module de perte  $G''$ , lors de la phase de dispersion.

Boonstra et Medalia [BOO 63] ont étudié l'état de dispersion de matrices chargées en noir de carbone. Une amélioration de l'état de dispersion est constatée avec le temps de mélangeage. Payne [PAY 65] travaille à partir des mêmes types de mélanges et montre que le module dynamique diminue lorsque le temps de mélangeage augmente. Payne trouve également que l'amplitude du domaine linéaire augmente avec le temps de mélange. Leboeuf [LEB 08] constate le même comportement pour des polyamides chargés en noir de carbone et relie l'état de dispersion à la formation d'un réseau de charge qui influence le comportement rhéologique. L'hypothèse de la formation d'un réseau recolant est confirmée par la mesure de la conductivité électrique du système chargé, pour divers temps de mélangeage.

Lors des balayages en fréquence à déformation constante dans le domaine linéaire, les interactions charge-matrice sont observées à hautes fréquences (effets hydrodynamiques) et les interactions charge-charge à faibles fréquences. Les interactions charge-charge se manifestent à basse fréquence et à forte concentration sous la forme d'un plateau visible sur le module de conservation  $G'$  à basse fréquence, lié à la recolation de charges après le point de gel. Ce dernier point a été décrit par Winter [WIN 86] dans le cas général. De nombreux auteurs ont étudié l'effet de la quantité de charges [CAS 10, VIG 98, GAL 01, ELI 08, SHI 08], de l'utilisation d'agents de coulage, de la méthode de dispersion en mélangeur interne, de la viscosité de la matrice dispersante, de la formation d'un réseau recolant, etc., grâce aux balayages en fréquence. Suetsugu a observé que dans une dispersion de carbonate de calcium dans une matrice polystyrène, le traitement des charges avec un agent de coulage améliore la dispersion et réduit les interactions interparticulaires, ceci se traduit par une réduction de la viscosité et des modules dynamiques [SUE 83].

La présence de charges produit des changements dans le comportement rhéologique dynamique des polymères. Des plateaux peuvent être observés sur  $G'$  et sur  $G''$  dans certains cas. Le plateau sur  $G'$  est généralement lié à la formation d'un réseau [BAR 06] [KOT 04]. La structure obtenue par une dispersion induisant des articules individuelles connectées par des interactions charge-charge forme un réseau recolant. La quantité minimale de charge nécessaire pour sa formation est le seuil de recolation. Ce réseau recolant peut être détecté par mesures rhéologiques et a fait l'objet de nombreuses études. La formation d'un réseau de charges a été analysée par observation des phénomènes viscoélastiques à basses fréquences.

Jager et Eggen [JAG 04] ont montré que la structure du réseau et sa force dépendent fortement du type de charge et de la quantité de charge. La nature des interactions charge-charge détermine la formation et la consistance du réseau. Si la quantité de charges augmente, le réseau devient plus rigide, et le module de conservation  $G'$  devient indépendant de la fréquence. La formation du réseau percolant peut être mise en évidence dans le cas des charges conductrices [LEB 08] en mesurant simultanément la résistivité du composite. Cependant, la conductivité n'est pas toujours synonyme de dispersion parfaite (agrégats de petites tailles), puisque il est possible d'obtenir un réseau percolant pour des agglomérats en contact dans la matrice. Par exemple, Alig a mesuré un réseau percolant [ALI 08] par conduction de l'électricité malgré une mauvaise dispersion. A l'inverse, Alig a aussi mesuré une conductivité basse dans certains cas où la dispersion était bonne.

Dernièrement c'est Jan Vermant [GAL 11] qui a démontré que le seuil de percolation dépendait de la microstructure et de l'état de dispersion des suspensions (Figure 27). Par conséquent, le seuil de percolation peut être utilisé pour évaluer la qualité de la dispersion. Il a aussi été mis en évidence l'effet de la fraction volumique sur les propriétés rhéologiques, concernant des dispersions de silices nanométriques dans une matrice de PDMS.

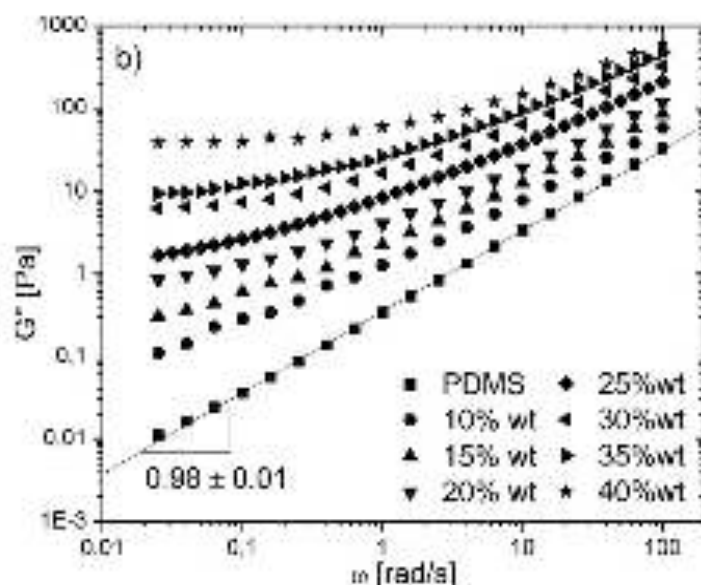


Figure 27 : Modules de conservation  $G'$  à différents taux de charges, silices mélangées au PDMS [GAL 11]

Le Tableau 4 récapitule ce que nous avons obtenu avec l'outil rhéologique lors de nos travaux de caractérisation du mélangeage de silice dans le SBR en fonction du temps.



		Module de conservation $G'$	Module de perte $G''$
<b>Définitions</b>		Energie accumulée sous forme élastique et récupérable	Energie dissipée par frottements internes signifiant : <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ le caractère visqueux du matériau viscoélastique,</li> <li>▪ les mécanismes de désagglomération / et de réarrangements de la silice sous l'effet de la déformation.</li> </ul>
<u>Balayage en déformation</u>		Effet Payne : Détermination de la déformation critique $\gamma_c$	avant d'atteindre $\gamma_c$ , la bosse sur $G''$ est caractéristique des désagglomérations / réarrangements de la silice [LEO 90]
<u>Balayage en fréquence</u>	Haute fréquence	Renforcement hydrodynamique et interactions charges - matrice	
	Basse fréquence	Le plateau secondaire sur $G'$ correspond à la valeur du $G_e$ caractéristique du réseau de charge (interactions charge-charge)	Pertes dues aux interactions Charge / Charge

Tableau 4 : Définitions de l'outil rhéologique destiné à l'étude des systèmes chargés

## 6.4 Spectroscopie infrarouge

L'analyse précise des interactions charge-charge et charge-matrice fait appel à la spectroscopie infra-rouge [CHO 04] afin de caractériser et identifier les matériaux utilisés. Cette technique d'analyse peut aussi permettre d'observer la création de nouvelles liaisons chimiques entre deux matériaux préalablement analysés via la spectroscopie infra-rouge. La spectroscopie infra-rouge permet précisément de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples. Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphique l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions

ratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations caractéristiques des groupements chimiques du matériau analysé. Chacune des bandes est donc caractéristique d'un certain type de liaison chimique. Il existe deux types de vibrations, à savoir les vibrations d'élongation (généralement intenses) et les vibrations de déformation (où l'on distingue des déformations dans le plan ou hors plan).

## 6.5 Autres techniques d'analyses

D'autres techniques d'analyses sont envisageables et ont véritablement été utilisées lors de travaux antérieurs. L'état final de la dispersion, en complément des analyses classiques en microscopie électronique, peut être caractérisé en analyse par microscopie à force atomique. C'est notamment les travaux de Gauthier et al. et de Clément et al. qui ont permis la comparaison entre analyse AFM et MET [GAU 04, CLE 01]. Le système chargé peut aussi être caractérisé lors d'une déformation mécanique par spectroscopie positron annihilation [MOH 05] ou par une approche SANS-SAXS [BOT 03] afin d'observer l'état final de la dispersion dans le nanocomposite. Berriot et al. ont aussi étudié l'état de dispersion par l'intermédiaire de mesures SANS [BER 03]. Le taux d'élastomère lié peut être étudié via une méthode originale telle que des analyses acoustiques par ultrasons [MAE 06]. Enfin, la caractérisation des interactions charge-matrice peut s'effectuer via la Résonance Magnétique Nucléaire [WAG 97] : la RMN du solide haute résolution ( $^1\text{H}$ ) est appliquée aux systèmes chargés, de manière à mettre en évidence une éventuelle spécificité de l'influence de la silice sur les différentes fonctions de la chaîne élastomère.

## 7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents mécanismes de dispersion connus pour les charges traditionnelles telles que le noir de carbone et la silice. La dispersion est le résultat de la compétition entre les forces de cohésion de la charge et les forces hydrodynamiques. Outre les contraintes induites par l'écoulement et les propriétés de la charge, nous avons vu que d'autres paramètres jouent sur ces deux forces et modifient les états de dispersion finaux. Ainsi, le greffage de la silice par un agent de couplage modifie considérablement sa cohésion et permet une réduction de la réagglomération. Le mélangeage en milieu concentré, la

stratégie de mélange et l'ajout ou non d'agent de coulage modifient l'intensité des contraintes au sein du mélange et la manière dont elles sont transmises aux agglomérats.

En résumé, la littérature nous apporte aussi de précieuses indications concernant la caractérisation des systèmes chargés obtenus. Il est acquis que la caractérisation des interactions charges-matrice est primordiale mais les travaux des différents auteurs dans ce domaine laissent penser qu'une étude concernant les interactions charge-charge peut être menée. Au cours de notre étude, la force du réseau de charge et la fractalité des systèmes chargés sont abordées.

Enfin, ces travaux de thèse s'intègrent parfaitement dans l'optique d'une étude sur les cinétiques de dispersion puisqu'il a été observé que peu d'auteurs se sont réellement intéressés à cet aspect cinétique du mélangeage de suspensions concentrées dans une matrice élastomère. Cela peut s'expliquer par le fait du besoin de définir une stratégie de mélange unique assimilée à un cas particulier. Par l'intermédiaire de nos descripteurs de dispersion et des multiples mélanges réalisés, il sera aussi intéressant d'observer l'impact des stratégies de mélanges sur la cinétique de dispersion puisque ce sujet a été peu abordé.

## **CHAPITRE 2 : Procédés de mise en œuvre et caractérisation des nanocomposites**



## Chapitre 2 : Procédés de mise en œuvre et caractérisations des nanocomposites

Le chapitre précédent concernant la bibliographie générale a mis en évidence toute l'importance d'une étude approfondie des systèmes chargés. Plus particulièrement la constitution du réseau de charge du nanocomposite et la cinétique de dispersion sont à considérer, avec ou sans agent de coulage. Ce nouveau chapitre vise ainsi à caractériser les matériaux utilisés lors de notre étude. Il présente ensuite dans son ensemble les stratégies de mélange choisies pour l'analyse de la dispersion. Enfin, le protocole et les complications rencontrées dans l'utilisation des méthodes de caractérisation de la dispersion y sont expliqués.

### 1. Caractérisation des matériaux de l'étude

#### 1.1 La charge minérale : la silice

Plusieurs silices ont été utilisées dans le cadre du sous-projet SP1.1 DURAMAT. Ces silices sont produites par Rhodia. Pour les travaux de recherche, nous disposons de deux types de silices industrielles (ZEOSIL) amorçables de réactivation et de plusieurs silices pilotes élaborées sur la base de ces silices industrielles. Nous caractérisons dans ce paragraphe principalement les silices industrielles ZEOSIL.

Comme observés dans la Figure 28, les clichés photographiques des deux silices industrielles ont été obtenus en MEB (microscopie électronique à balayage).

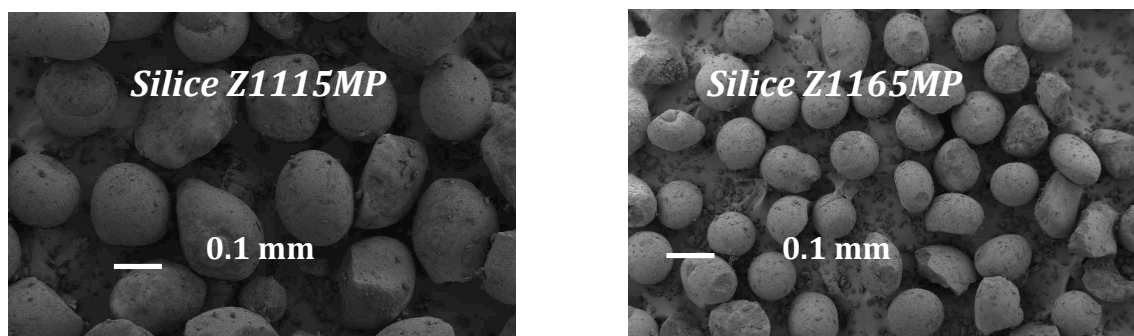


Figure 28 : Images MEB des micropertes de silice industrielles

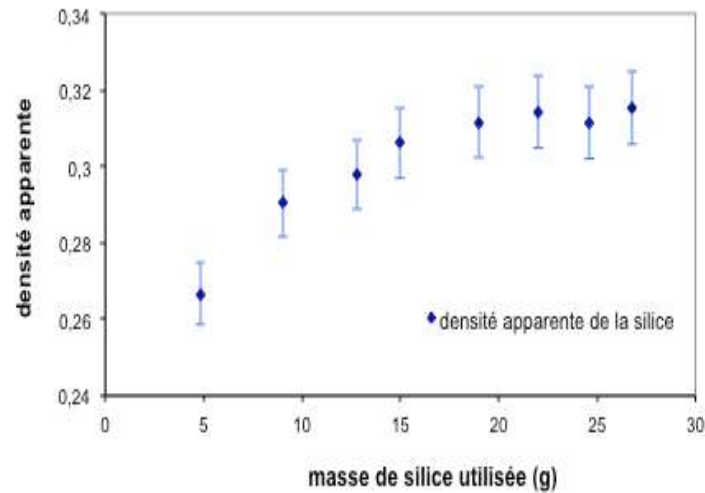
Les silices se présentent sous la forme de microsphères. Les microsphères présentent l'avantage, par rapport aux granules ou aux poudres d'être facilement manipulables et de ne pas générer de poussière. Elles sont mises en forme via un procédé d'atomisation lors du séchage. Les particules résultantes sont sphériques et de diamètre moyen compris entre 250 et 300  $\mu\text{m}$  [BOM 96]. Les principales caractéristiques des deux microsphères que nous utilisons sont données dans le Tableau 5. Ces mesures ont été réalisées par le LPMG, Rhodia et MFP Michelin. À première vue, elles ont des propriétés physico-chimiques différentes et la principale des différences réside dans la modification de la surface spécifique entre chacune des silices utilisées.

Technique	Mesure	Z1115MP	Z1165MP
Granulométrie humide	Diamètre médian $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	283 $\pm$ 2	279 $\pm$ 2
BET	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	111	153
CTAB	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	107	150
Porosimétrie Hg	Diamètre moyen des pores (nm)	48	29
Pycnométrie He	Masse volumique de la particule élémentaire ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,175 $\pm$ 0,005	2,19 $\pm$ 0,004
BET+ Pycnométrie He	Diamètre des agrégats (nm)	24	17
ATG	Humidité-2h/105°C (%)	7,6	6,5
Porosimétrie DBP	IS ( $\text{cm}^3/100\text{g}$ )	113	94
Porosimétrie Hg	IS2 ( $\text{cm}^3/100\text{g}$ )	197	194
	Nombre de OH par $\text{nm}^2$	8-10	6-8

**Tableau 5 : Caractéristiques physiques des silices industrielles Z1115MP et Z1165MP**

La quantité d'eau adsorbée en surface des silices est également une information importante. Il faut savoir que sans eau il n'y a pas de réaction possible avec un agent de coulage. L'eau adsorbée sur les deux microsphères Z1115MP et Z1165MP est estimée par Michelin à 6% de la masse de la silice (6 %cs).

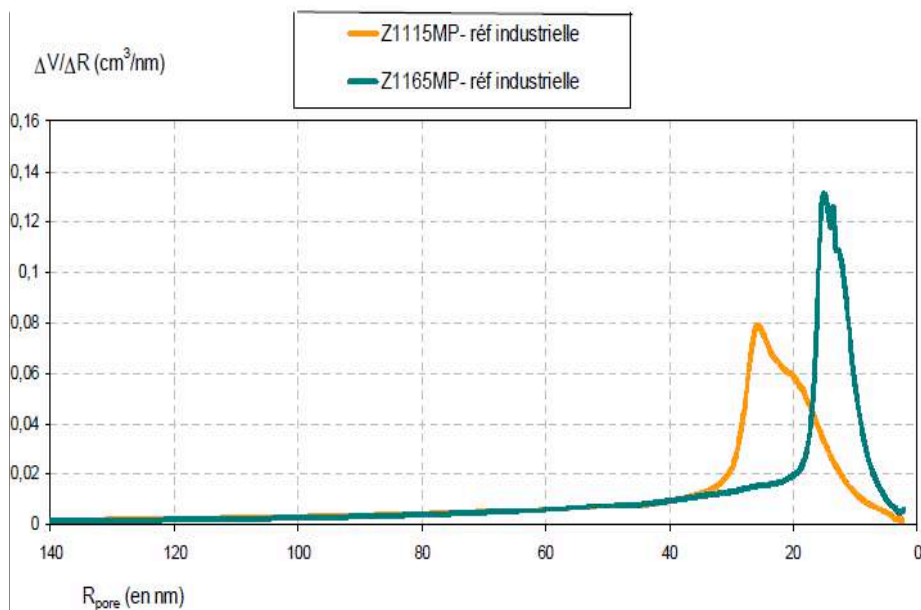
La masse volumique effective d'une particule de silice élémentaire est de 2.13  $\text{g}/\text{cm}^3$  alors que leur masse volumique apparente peut varier. La Figure 29 montre l'évolution de la densité apparente en fonction de la masse de silice utilisée.



**Figure 29 : Mesures de la densité apparente de la silice Z1115MP**

Lorsqu'on relie l'effet de la quantité de silice utilisée à la densité apparente mesurée, celle-ci devient constante ( $d \approx 0,31$ ) à partir d'environ 20 grammes de silice utilisée. En fait, cela correspond à un artefact de mesure lié à la faible quantité de silice pour une masse inférieure à 20 grammes. Cette mesure reste intéressante puisqu'elle met en évidence la non compacité des micro-erles pour des masses trop faibles.

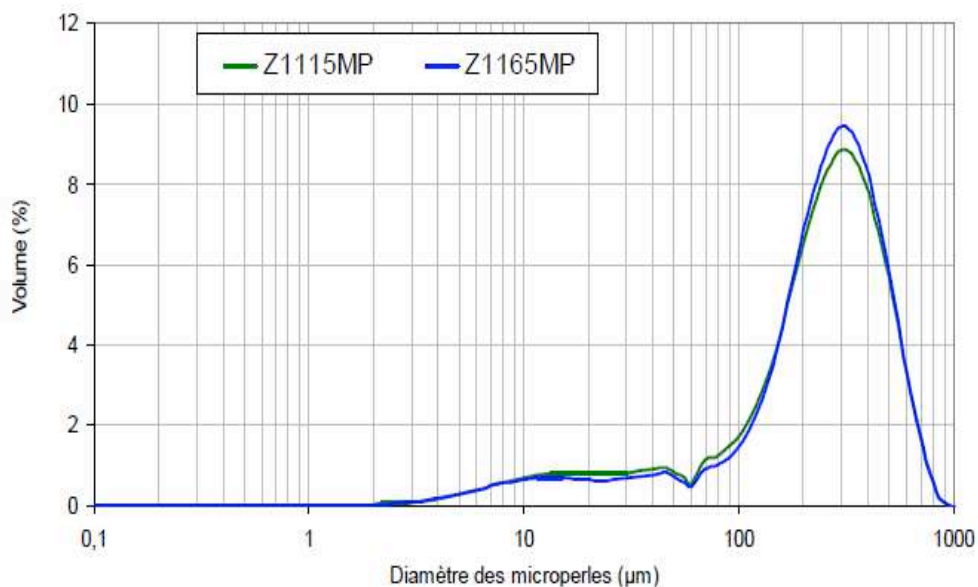
Le calcul de la porosité pour les deux silices donne des porosités de l'ordre de 80% pour les deux silices. Les mesures (réalisées par Rhodia) de la distribution des tailles de pores est donnée dans la Figure 30.



**Figure 30 : Distribution des tailles de pores pour la Z1115MP et la Z1165MP**



La porosité entre amas d'agrégats n'est pas prise en compte. La masse volumique des granules de silice reste un paramètre encore indéterminé. La Z1115MP présente une distribution plus étalée des tailles de pores. Les deux silices industrielles sont caractérisées non seulement par une taille moyenne de pores différente mais aussi par une distribution de tailles de pores différente. La Z1165MP est caractérisée par des pores de diamètre plus petit et surtout une distribution de tailles de pores étroite en comparaison de la Z1115MP. La Figure 31 présente la distribution granulométrique des silices industrielles obtenue par granulométrie par tamisage et réalisée par Dumas [DUM 11]. L'échantillon est placé au dessus d'un empilement de tamis de tailles de mailles décroissantes et fixées. Les tamis sont animés d'un mouvement vibratoire. Les particules dont les dimensions sont inférieures aux dimensions des mailles passent alors que les autres sont stockées. Le tamisage est stoppé lorsque la masse des particules durant 5 minutes est inférieure ou égale à 0,2% de la masse initiale (norme AFNOR X 11-507). On pèse ensuite les masses retenues par chacun des tamis puis on trace la distribution en masse. Connaissant la masse volumique des particules, on peut remonter à la distribution en nombre en calculant le nombre de particules contenues dans chaque classe granulométrique.



**Figure 31 : Distribution granulométriques des silices industrielles Z1115MP et Z1165MP**

La taille de ces micropores de silice est de l'ordre de 250 μm de diamètre (Figure 31). Les tailles inférieures à 10 μm ont pour la plupart des formes irrégulières. Elles proviennent de la rupture des plus grosses micropores lors du transport. Ce sont les « fines ».

On retrouve dans le Tableau 6 les caractéristiques physico-chimiques de toutes les silices utilisées dans notre étude. On remarque que le pH indiqué correspond à celui utilisé lors de la fabrication des silices. Ce pH va essentiellement gouverner le nombre de fonctions silanols par  $\text{nm}^2$  en surface des silices.

Silice	Surface spécifique BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Surface spécifique CTAB ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	pH	Humidité – 2h / $105^\circ\text{C}$
Z1115MP	111	107	6.3	6.5
Z1165MP	153	150	6.3	7.6
Si200	200	197	4.9	5.9
Si163	163	153	6.7	7.0
Si153	153	151	6.5	-
Si170	170	152	3.5	-
Si177	177	156	3.7	-

Tableau 6 : Mesures physico-chimiques des différentes silices utilisées pour l'étude

## 1.2 L'élastomère : le SBR

### 1.2.1 Définitions

Le SBR utilisé est fourni par Michelin. Il est commercialisé sous l'appellation SBR25E et sa composition est la suivante : 25 % styrène étoilé, 58 % butadiène trans 1-2, 17 % butadiène trans 1-4. La structure n'est pas linéaire mais plutôt de type étoilé. La température de transition vitreuse de ce SBR a été mesurée à  $-30^\circ\text{C}$  et sa densité est de 0.938 à  $25^\circ\text{C}$ . Ses caractéristiques physico-chimiques sont recensées dans le Tableau 7.

Echantillon	SBR
Transition vitreuse, $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	- 30
Masse volumique à $25^\circ\text{C}$ , $\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.938
Masse molaire en nombre, $M_n$ ( $\text{g}/\text{mol}$ )	$(2.10 \pm 0.05) \cdot 10^5$
Masse molaire en poids, $M_w$ ( $\text{g}/\text{mol}$ )	$(3.10 \pm 0.05) \cdot 10^5$
Indice de polymolécularité, $I_p$	$\approx 1.5 \pm 0.1$

Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques de la matrice SBR

Les analyses du SBR en chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées à l'IMP@UJM. La chromatographie par exclusion stérique a permis de déterminer la masse molaire en poids  $M_w$ , la masse molaire en nombre  $M_n$  et de l'indice de polymolécularité  $I_p$  (avec  $I_p = M_w/M_n$ ) du SBR.

### 1.2.2 Caractérisation et comportement de la matrice SBR

La stabilité thermique de l'élastomère SBR doit être mesurée afin de définir ces domaines d'utilisation sans risquer sa dégradation. L'analyse thermogravimétrique (Figure 32) permet de connaître la température de dégradation du SBR. Le thermogramme obtenu en ATG indique que le domaine de stabilité thermique du SBR s'étend jusqu'à 400°C.

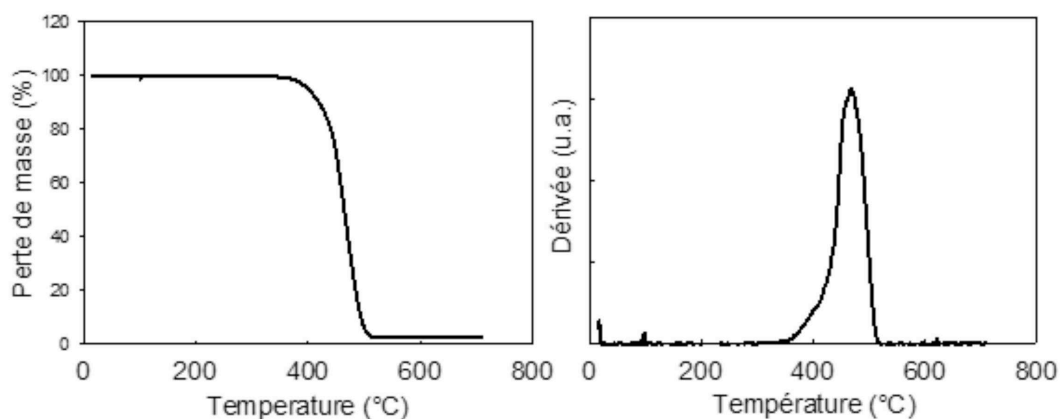


Figure 32 : Stabilité thermique du SBR

Le comportement rhéologique du SBR est caractérisé par rhéométrie dynamique linéaire et non linéaire. L'élastomère est moulé sous la presse hydraulique à 100°C et sous 150 Bar durant 20 minutes afin d'obtenir des pastilles de 25 mm de diamètre avec une épaisseur d'environ 2 mm. Les mesures dynamiques à l'état fondu ont été réalisées sur un rhéomètre dynamique à déformation imposée de type ARES, entre plateaux parallèles de diamètre 25 mm. Le balayage en fréquence est réalisé (Figure 33) de 100 à 0.004 rad/s, à 0,1 % comme taux de déformation. Un balayage en déformation est aussi réalisé à 1 rad/s de 0.01 à 100% de déformation (Figure 44).

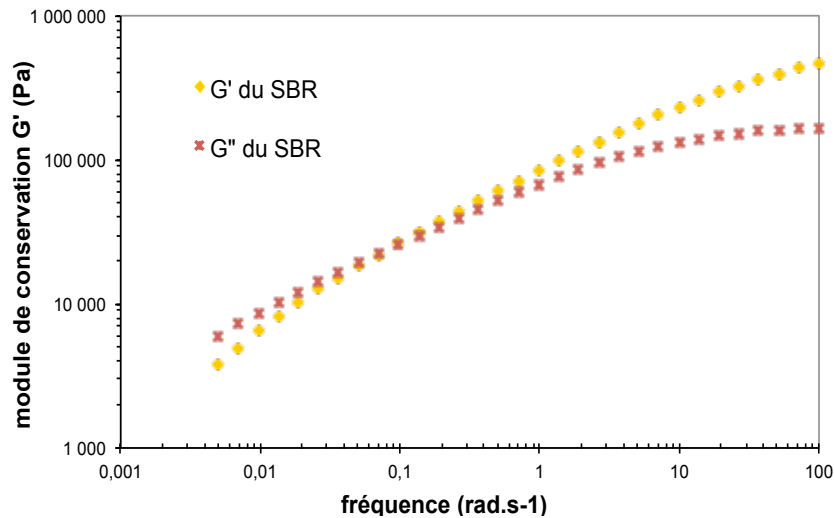


Figure 33 : Modules  $G'$  et  $G''$  du SBR, obtenus lors de balayages en fréquence

A 1 rad/s, le domaine linéaire est compris entre 0,01 et 20% et les mesures ont été effectuées à 0,1% lors des balayages en fréquence. La Figure 33 a) représente les variations du module élastique ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) en fonction de la fréquence de sollicitation à 100°C. Dans la plage de fréquence étudiée, les tentes double-logarithmique à basse fréquence des modules  $G'$  et  $G''$  n'atteignent pas respectivement les valeurs 2 et 1, indiquant que la zone terminale n'est pas atteinte.

### 1.2.3 Quantification de la dégradation de la matrice SBR lors du mélange

La dégradation éventuelle de la matrice sous l'effet du cisaillement est étudiée. L'une des techniques d'analyses pour caractériser l'évolution de la matrice est la chromatographie d'exclusion stérique. La spectroscopie dynamique (rhéométrie en ligne) est aussi employée en complément de l'analyse chromatographique. Les données obtenues sont utilisées afin d'analyser l'évolution du SBR subissant un malaxage (en l'absence de charge) dans le mélangeur interne.

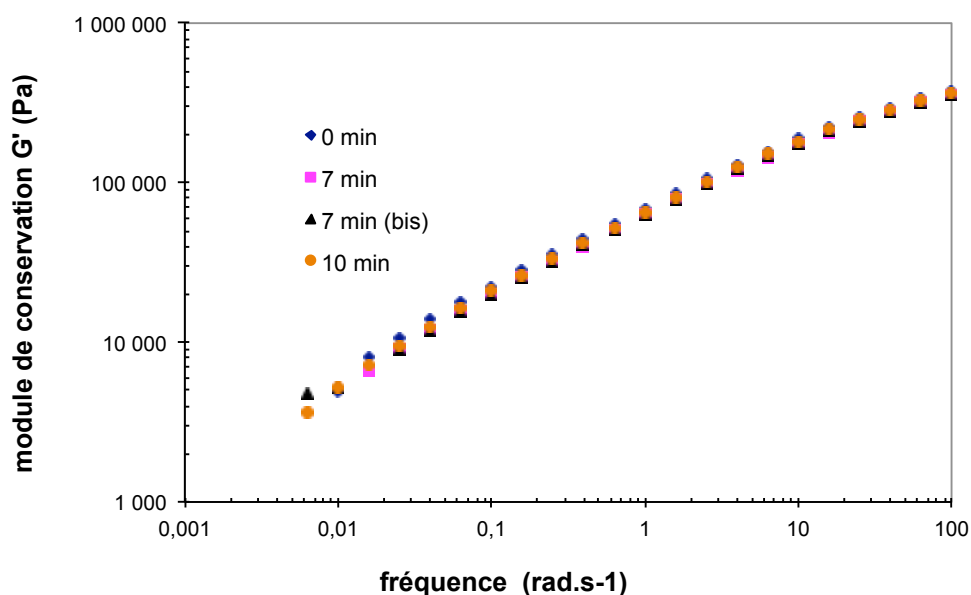


Figure 34 : Influence du malaxage en mélangeur interne sur le SBR, balayage en fréquence

Les courbes de la Figure 34 indiquent que le malaxage n'a pas d'effet sur le comportement rhéologique de la matrice SBR seule jusqu'il n'y a pas d'évolution du  $G'$  en fonction du temps de malaxage, à 0 min ou 7 min. Selon la rhéologie dynamique, le SBR ne semble pas dégradé.

L'analyse chromatographique par GPC complète les caractérisations rhéologiques dans le but de confirmer l'effet du cisaillement sur la matrice SBR, entraînant une éventuelle dégradation de la matrice de SBR. La Chromatographie d'Exclusion Stérique ou Chromatographie sur Gel Perméable (GPC est un terme anglais : Gel Permeation Chromatography) ou encore Gel Filtration Chromatography est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules. Contrairement aux méthodes de chromatographie d'affinité (comme l'HPLC : High Performance Liquid Chromatography), le principe aléatoire n'est pas basé sur l'affinité chimique avec le support, mais sur la taille des macromolécules en solution (leur volume hydrodynamique). On y a notamment recours pour évaluer la distribution des volumes hydrodynamiques dans un échantillon de polymères.

La chromatographie d'exclusion stérique disponible à l'IMP utilise une phase mobile (éluant) au THF. Nous réaliserons donc les échantillons à analyser à environ 0.3% massique de SBR dissout dans le THF. Cette réalisation consiste à la dissolution de la matrice et au filtrage des charges qui ne doivent pas être introduites dans la colonne GPC. Lors de cette analyse, nous

focalisons donc uniquement sur la matrice organique SBR. L'appareil est équipé de trois détecteurs (indice de réfraction, déviation de la lumière et viscosimètre). Un étalonnage n'est pas nécessaire puisque nous connaissons l'incrément d'indice de réfraction (noté  $dn/dc$ ) du SBR. Il vaut  $0.137 \text{ mL/g}$  pour le SBR en solution dans le THF. On détermine pour chacun des essais la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$  en  $\text{g/mol}$ ) à partir d'une étude statistique (au minimum cinq échantillons analysés pour un essai).

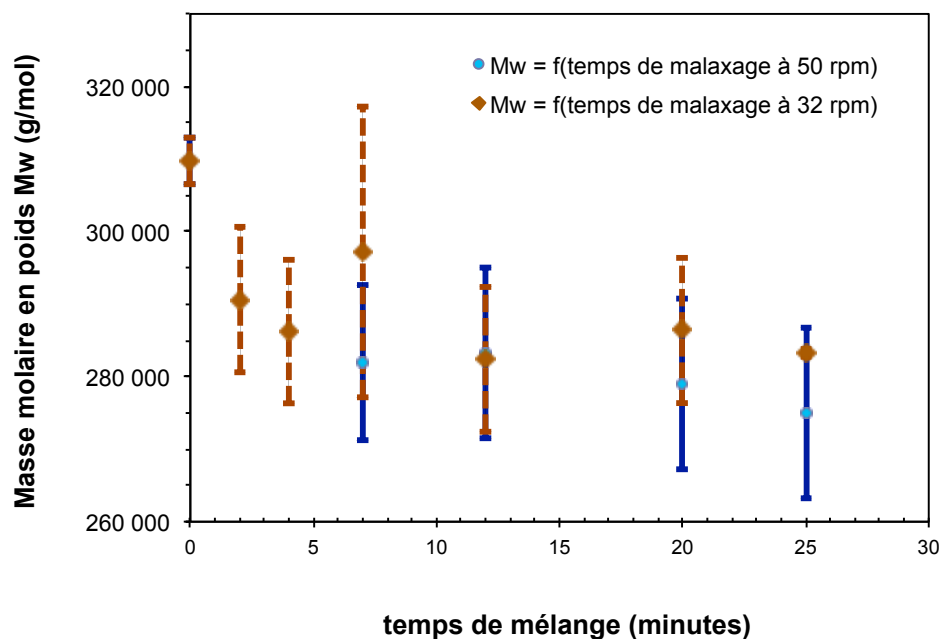


Figure 35 : Analyse GPC du SBR malaxé à 32 ou 50 rotations par minute

Les données recueillies en GPC, concernant l'évolution de la matrice seule lors d'un malaxage, sont répertoriées dans la Figure 35. Le SBR a été malaxé respectivement à  $32 \text{ rpm}$  ( $=18.1 \text{ s}^{-1}$ ) et  $50 \text{ rpm}$  ( $=28.3 \text{ s}^{-1}$ ). On en déduit que la dégradation du SBR se produit essentiellement au début du malaxage, mais la chute du  $M_w$  est plus faible. Cette chute de la  $M_w$  correspond à environ 10% de la  $M_w$  initiale dans les deux cas. Cependant, la dégradation augmente avec le taux de cisaillement. On considère qu'après 5 minutes de malaxage, la matrice évolue faiblement (20 à 10% du total de la dégradation) et ceci est cohérent avec les mesures rhéologiques. La caractérisation par GPC montre une légère dégradation de la matrice de SBR. Cette dégradation peut être considérée comme mineure, c'est à dire qu'elle ne modifie pas outre mesure les mécanismes et scénarios de dispersion.

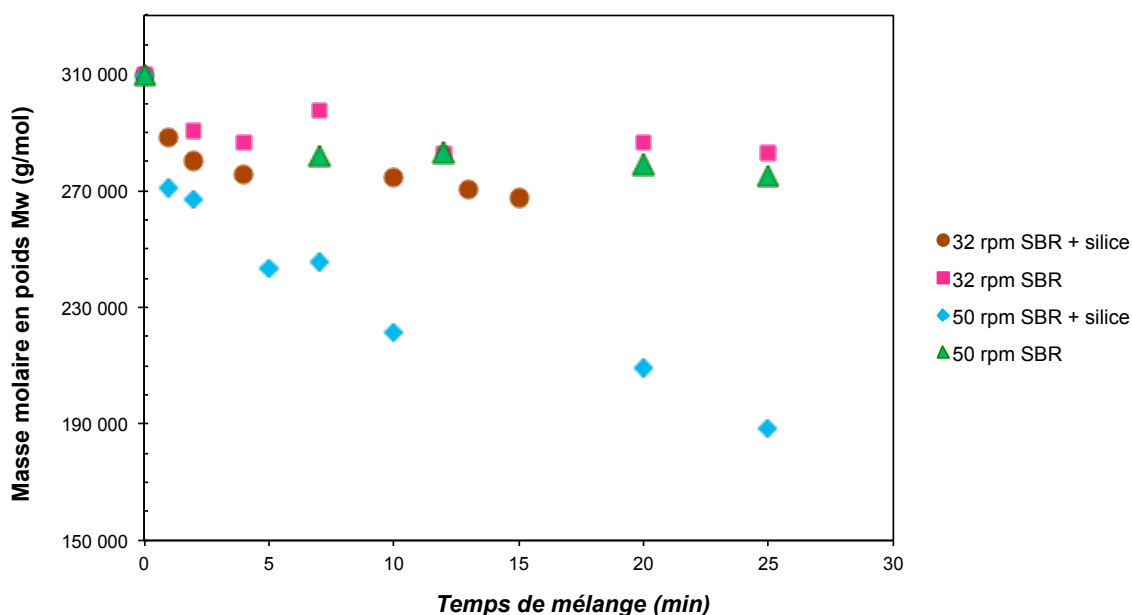


Figure 36 : Analyse par GPC du comportement du SBR chargé par la silice

L'étude de la matrice en présence de charge et lors du mélangeage est aussi réalisée à partir de résultats obtenus par GPC. Avec l'ajout de la charge, la dégradation est plus importante, comme le montre le graphique de la Figure 36. La chute spectaculaire de la masse molaire en poids en fonction du taux de charge ne peut pas être la seule conséquence d'une augmentation du micro-cisaillement induit par les particules. L'adsorption préférentielle des grandes chaînes sur la silice peut modifier la distribution des masses molaires. Cette hypothèse peut être vérifiée en comparant les distributions de masses. Il faut savoir que les chaînes macromoléculaires ayant une forte Mw (g/mol), c'est à dire les macromolécules les plus larges, se lient préférentiellement à la charge selon Meissner [MEI 74] et Leblanc [LEB 01]. Les résultats des masses molaires obtenues sont faussés jusqu'à ce qu'ils correspondent à la matrice de SBR mais ne prennent pas en compte le SBR adsorbé à la charge.

Les graphiques (Figure 37, Figure 38) suivants montrent une stabilité du système chargé après la fin de la mise en forme, ainsi que la stabilité face au vieillissement après la mise en forme des échantillons (fabrication et pressage). Le pressage est effectué à 100°C durant 15 minutes environ.

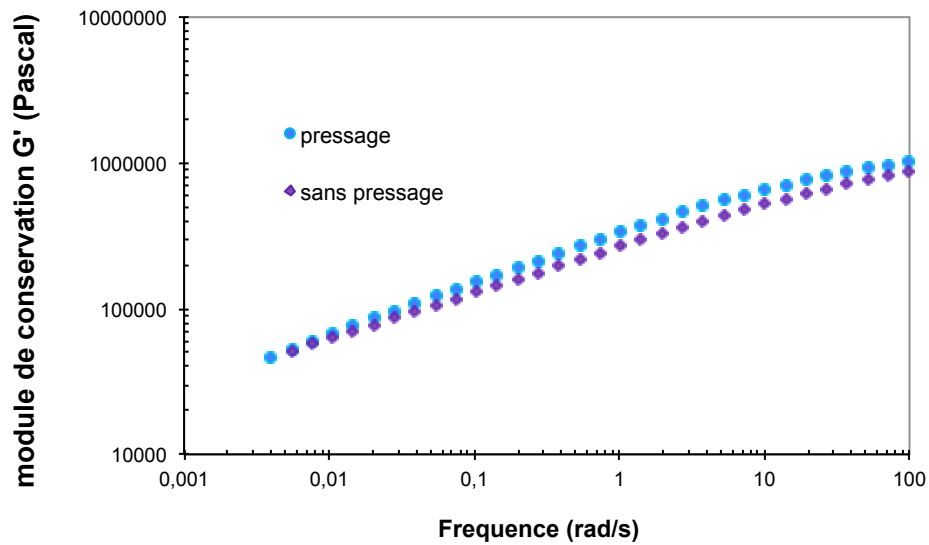


Figure 37 : Influence du pressage des échantillons sur le module de conservation  $G'$

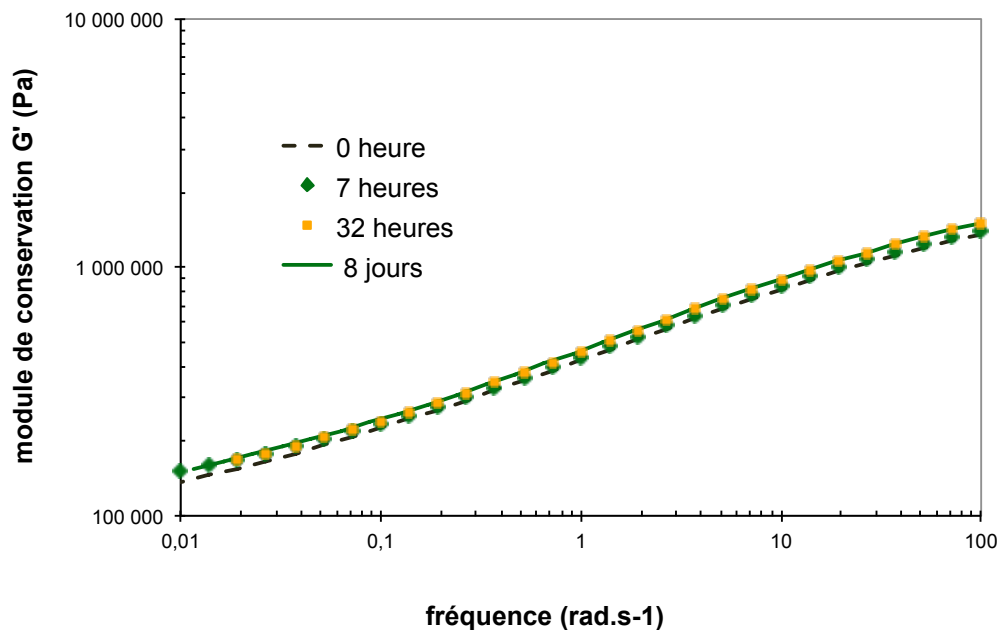


Figure 38 : Observation de la stabilité de l'échantillon en fonction du temps après la mise en forme

Bien que Choi et son équipe [CHO 01] aient récemment avancé le fait que les interactions charge – matrice évoluaient après la mise en œuvre des échantillons, nous présentons ici une stabilité de nos essais dans le temps. En effet, ces deux graphiques nous permettent de conclure qu'il est possible de réaliser des mélanges, puis de les analyser après leur mise en forme puisque l'allure du module  $G'$  semble indépendante de la durée du pressage et du temps de mesure après la mise en forme de l'échantillon. La légère dégradation mesurée par

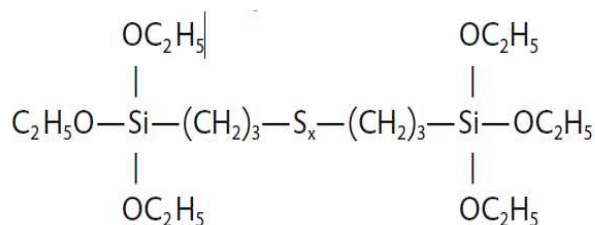


GPC n'est pas observable avec l'outil rhéologique : la dégradation est négligeable. Cependant, afin de révenir toute évolution des échantillons (taux d'élastomère lié, structuration du réseau de charge, ...), les essais seront conservés au congélateur à une température voisine de -20°C.

En conclusion, ce paragraphe a permis de montrer une légère dégradation de la matrice lors du mélangeage avec la silice. Toutefois la stabilité du nanocomposite face au procédé de pressage et à la conservation des échantillons a été démontrée. La conservation des échantillons à froid (-20°C) permet d'éviter des évolutions des interactions charge – matrice.

### 1.3 L'Agent de couplage : le TESPT

L'agent de couplage utilisé dans le cadre de l'étude est le TESPT aussi appelé bis[3-(triethoxysilyl)propyl] polysulfure et dont le nom commercial est le Si<sup>69</sup>®. Ses données physico-chimiques et sa formule semi-développée sont respectivement fournies dans le Tableau 8 et la Figure 39.



Bis(triethoxysilylpropyl) polysulfide,  $\bar{x} = 3.70$

Figure 39 : Formule semi-développée du TESPT

Le nombre moyen d'atome de soufre par molécule de TESPT est de 3,7. Cet agent de couplage TESPT sera le seul agent de couplage utilisé lors de nos essais de mélangeage entre silice et SBR.

Paramètres physico chimiques	Unité	Méthode ou norme utilisée	Valeur
Taux de soufre	%	Méthode Evonik	22,5
Masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	DIN51757	1,10
Masse molaire en nombre, GPC	g/mol	-	532
Sous produits, GC	%	ISO 787-2	< 3,5
Nombre moyen d'atome de soufre, HPLC	-	ASTM D 6844	3,70

**Tableau 8 : Données physico-chimiques de l'agent de couplage TESPT fourni par Evonik Degussa GmbH**

## 2. Procédé de mélanges

### 2.1 Le mélangeur interne

Afin de réaliser les mélanges de silice et de SBR sur la base de ceux s'effectuant dans de volumineux mélangeurs industriels chez MICHELIN, nous utilisons à l'IMP@UJM un mélangeur interne rhéomix HAAKE 600.

Un mélangeur interne est un dispositif expérimental fonctionnant de manière discontinue. Il permet d'étudier des procédés comme le mélange de polymères ou leur renforcement, la plastification, le moulage ou encore les modifications chimiques de polymères [WHI 06]. On peut le considérer comme un réacteur fermé muni d'un obturateur à piston. Le piston obturateur permet de tasser le mélange, qui au début du mélangeage contient encore un volume d'air à chasser, et de maintenir la matière dans le champ des rotors (Figure 40). Un mélangeur interne permet l'étude de milieux sans solvant et relativement visqueux. Il est idéal pour simuler les mélangeurs de l'industrie tout en permettant un recueil des données (couleur, températures, ...). Un contrôle de la température est fait grâce à un système composé d'air comprimé soufflé pour refroidir la chambre [COL 04] et un système de chauffage électrique.

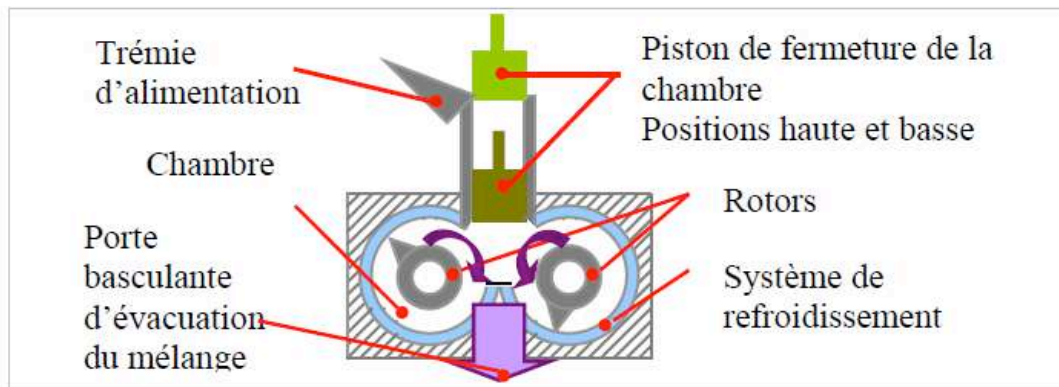


Figure 40 : Schéma de principe d'un mélangeur interne extrait de [COL 04]

La complexité de l'écoulement dans le mélangeur assure l'homogénéité de la distribution des ingrédients du mélange. Celle-ci est en général associée au passage au « large » entre la cuve et les rotors. La dispersion est maximale lors du passage de la matière au « fin » entre les rotors. Dans les zones mortes, le travail de mélangeage est réduit. Notons que la vitesse des rotors est limitée car le fait qu'une trop grande augmentation de celle-ci entraînerait une augmentation trop importante de la température due à l'auto-échauffement du mélange. La forme des rotors est donc un paramètre clef pour une distribution efficace [WHI 06].

Les conditions de mélangeage utilisées chez MICHELIN sont différentes de celles utilisées à l'IMP@UJM en termes de taux de cisaillement et de température de mélangeage. Les rotors tournent en contra-rotatifs ce qui permet un échange de la matière entre les deux zones distinctes du mélangeur. Dans le mélangeur interne disponible à L'IMP@UJM, le taux de cisaillement est maîtrisé à partir de la vitesse de rotation des rotors selon la loi suivante:

$$[\text{Taux de cisaillement}] \gamma' (\text{s}^{-1}) = \text{nombre de rotation par minute (rpm)} * 0.5656716 \quad (14)$$

On notera qu'un seul rotor tourne à la vitesse indiquée en « rpm ». L'autre tournant en effet à une vitesse inférieure, cela a pour souci d'optimisation du mélangeage et d'échange de matière. Le volume de la chambre de mélangeage du HAAKE 600 est de 70 cm<sup>3</sup>. Pour exploiter au mieux les capacités de ce mélangeur interne en termes de cisaillement et de mélangeage, la chambre est remplie à 70% du volume libre de la cuve.

Lors du mélangeage, la température des parois de la chambre, la température du mélange, le couple en N/m, la vitesse de rotation des rotors sont contrôlés ou enregistrés. Ces données permettent d'obtenir quelques informations sur le mélangeage (auto échauffement, diminution

du coule ...) et sont exploitées dans un but de caractérisation des mécanismes de dispersion de la silice.

## 2.2 Protocole de mélangeage

Plusieurs protocoles de mélangeage ont été préalablement testés et étudiés lors de notre étude afin de s'assurer au mieux des conditions de mélangeage de MICHELIN. Le protocole doit aussi être reproductible et assez simple afin de pouvoir aisément caractériser et comparer les nanocomposites obtenus. Les mélangeages de silice et de SBR sont faits avec un contrôle de la température, alors que chez Michelin ils sont réalisés dans des conditions quasi-adiabatiques.

Lors du mélange de silice dans le SBR, le principe est d'effectuer un court ré-malaxage du SBR puis d'introduire la silice dans la chambre. Ainsi le protocole employé pour le mélange de silice et de SBR est le suivant :

- Introduction étalée du SBR durant 20 secondes
- Fermeture de l'entonnoir de la chambre
- 40 à 50 secondes de ré-malaxage
- Ouverture de l'entonnoir de la chambre
- Introduction étalée de la silice durant 20 à 30 secondes
- Fermeture de l'entonnoir de la chambre = temps ZERO du mélangeage

### Remarques importantes :

- ❖ Le temps de mélangeage a été défini comme le temps à partir duquel le piston de fermeture de la chambre est en position basse en fin d'introduction de la silice. C'est le temps à partir duquel il n'y a plus d'intervention manuelle de l'opérateur. En réalité, le début effectif du mélangeage n'est pas à ce temps ZERO mais dès les premières micro-particules de silices introduites dans la chambre du mélangeur interne c'est à dire environ 30 secondes avant le temps ZERO.
- ❖ Les taux de charges sont donnés en fraction massique.

Le protocole utilisé est représenté précisément sur la frise chronologique de la Figure 41. Il comprend un contrôle de la température de mélange et des temps d'ouverture / fermeture de l'entonnoir. L'objectif est d'avoir la possibilité de comparer les résultats des différents essais entre eux, puisque ces derniers sont réalisés selon un protocole précis et unique.

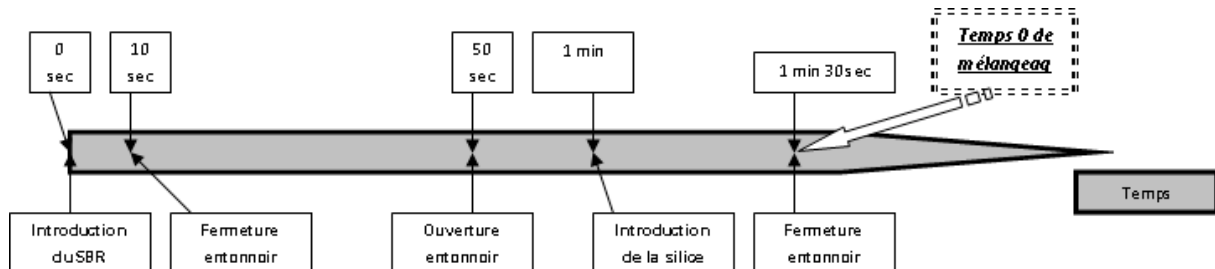


Figure 41 : Frise chronologique représentant les étapes lors du mélange

Les paramètres tels que l'influence du temps de mélange, l'effet du taux de charge, le rôle de la température de mélange ou encore le taux de cisaillement utilisé permettent d'étudier les différents phénomènes de dispersion mis en jeu. Sur la Figure 42 qui représente la variation du couple et de la température en fonction du temps de mélange, on étudie un essai à 10 min de mélange et 30% massique de silice Z1165MP.

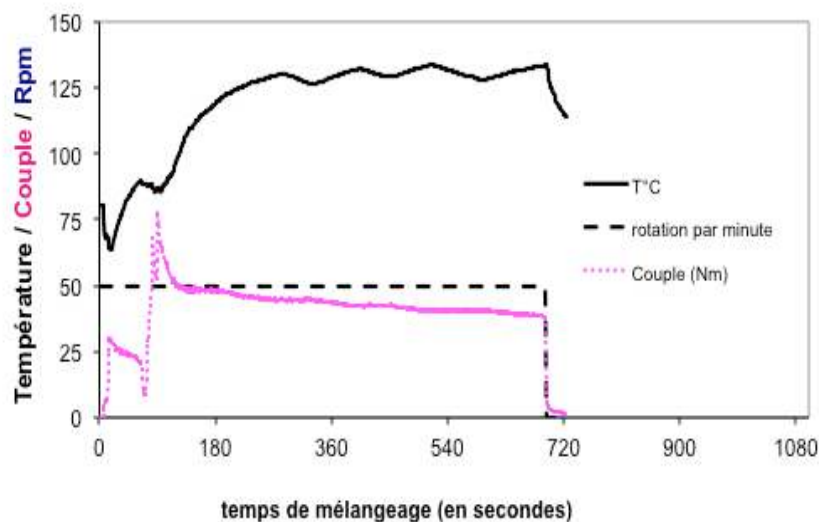


Figure 42 : Evolutions des paramètres de mélange pour un essai, 30% massique Z1115MP

Sur cette Figure 42, la courbe correspondant à l'évolution de la température en fonction du temps se décompose en trois zones distinctes :

- Une diminution de la température qui correspond à l'introduction du SBR à température ambiante.
- Une augmentation de la température jusqu'à la température souhaitée (130°C). Cette augmentation est causée non seulement par les rayons chauffés de la chambre mais aussi par l'auto-échauffement. Il faut environ 300 secondes (3-4 minutes de mélangeage) pour atteindre la température souhaitée de 130°C. L'auto-échauffement est expliqué par la friction et le frottement de la matière due au cisaillement, mais c'est aussi la conséquence de la dispersion de silice dans le SBR qui libère une très faible énergie. Cet auto-échauffement est proportionnel à la viscosité du système.
- Le contrôle de la température à  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

Sur la Figure 42, l'auto-échauffement de la matière permet dans un premier temps une augmentation de la température jusqu'à la température de fabrication souhaitée. Par la suite, le mélange est alternativement refroidi ou chauffé afin d'obtenir un régime permanent autour de la température souhaitée ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ). Cette variation de la température entraîne une faible influence sur la viscosité de la matrice puisque le SBR dispose d'une faible énergie d'activation. Ainsi, les contraintes hydrodynamiques au sein du mélange sont faiblement perturbées. Le couple de mélange est maximum pour un temps correspondant au temps ZERO.

### 3. Méthodes de caractérisation de l'état de dispersion du nanocomposite

#### 3.1 Microscopie électronique en transmission

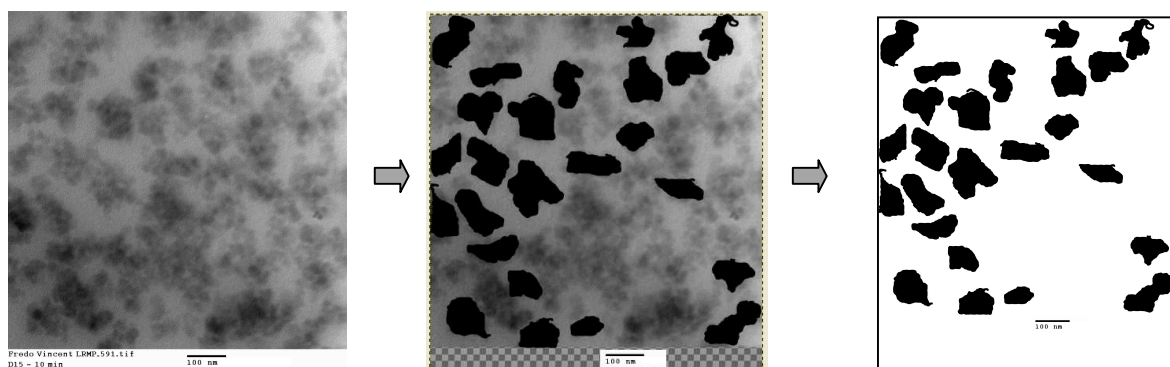
Dans notre cas d'échantillons SBR / silice, nous obtenons des coupes fines d'une cinquantaine de nanomètres environ. Elles sont obtenues au microtome et à froid ( $-75^\circ\text{C}$  à l'aide d'azote liquide). Cette température de  $-75^\circ\text{C}$  est choisie car bien inférieure à la température de transition vitreuse du SBR ( $-30^\circ\text{C}$ ). Il est en effet plus aisé de couper finement à une température inférieure à la  $T_g$  car le matériau est plus dur (plus vitreux et moins ductile). Nous sommes obligés d'obtenir ces fines coupes afin d'observer convenablement l'échantillon en 2D et non en 3D : si la coupe analysée est trop épaisse on évalue mal la dispersion à cause du phénomène de projection. Il faut que la coupe recueillie soit au

maximum à 60 nm d'épaisseur puisque la taille des plus petits agrégats de silice est de l'ordre de 50 nm. L'appareil utilisé pour réaliser ces coupes est un ultra-cryomicrotome et les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) du Centre de Microscopie Electronique Stéphanais (CMES).

Les images MET ont été obtenues en champ clair avec une tension d'accélération de 200 KVolt dans un microscope électronique à transmission HITACHI H800-3. Le grossissement pouvant varier de (x 5 000) à (x 200 000). Le MET permet d'analyser la dispersion à plusieurs échelles microscopiques pour chacun des échantillons disponibles. Ainsi, à partir des clichés réalisés à différentes échelles, les agglomérats (1 à 100  $\mu\text{m}$ ) et les agrégats (40 – 100 nm) sont observés au sein de la matrice de SBR. En observant les images obtenues (Figure 43), la silice est sombre (absorption des électrons) alors que la zone claire correspond à la matrice SBR (diffusion des électrons).

Les images MET obtenues sont premièrement binarisées par l'intermédiaire du logiciel d'image Gimp (utilisation de calques). Ensuite, les images sont analysées via le logiciel de traitement de l'image ImageJ, celui-ci permet de donner les caractéristiques (périmètre, rayon, forme) de chacune des particules. Le logiciel ImageJ permet ainsi d'appliquer une analyse quantitative pour chacune des images obtenues et de comparer l'évolution de la morphologie des nanocomposites. Le classement des données obtenues via le logiciel image J pour les agrégats ou agglomérat est effectué : les rayons moyens sont déterminés.

La Figure 43 nous montre le travail de binarisation des agrégats réalisé sur un cliché obtenu en MET.



**Figure 43 : Exemple de traitement d'image (silice Si153 – 10min) par le logiciel GIMP**

Comme le montre la Figure 43, lors du traitement des clichés obtenus via le logiciel Gim, seuls les agrégats isolés sont analysés. Le rayon moyen calculé est donc le rayon des agrégats et non pas celui de clusters d'agrégats.

Dans le but de réduire l'incertitude sur les mesures des rayons moyens des agrégats, on multipliera les photos MET afin d'obtenir une étude statistique lors de cette caractérisation des agrégats ou des agglomérats.

Pour chacun des essais réalisés, les rayons moyens en nombre  $R_n$  et en surface  $R_s$  sont les plus représentatifs. L'incertitude de ces valeurs doit être déterminée. À partir d'un échantillon dont la photographie était de bonne qualité (bonne résolution, dissociation correcte entre les formes : agrégats parfaitement isolés), le rayon moyen  $R_n$  est déterminé. Selon un intervalle de confiance à 95% d'après la loi de Fisher Student, il est estimé que l'incertitude de la mesure du  $R_n$  est de 8.9%. Sachant que l'image était de bonne qualité, l'incertitude de l'analyse doit être augmentée puisque des qualités d'images amoindries peuvent être envisagées. À cela, il faut aussi rendre compte l'incertitude de la mesure due à l'arrangement de microscopie électronique en Transmission. On estime finalement l'incertitude des rayons moyens déterminés ( $R_n$  et  $R_s$ ) égale à 20% de la valeur expérimentale calculée. Ainsi, lors de la comparaison de deux essais, la différence entre deux mesures de  $R_n$  doit représenter un écart relatif de plus de 20% des valeurs mesurées afin que la différence entre les  $R_n$  des échantillons soit considérée significative.

### 3.2 Taux d'élastomère lié à la charge

Le protocole utilisé pour déterminer le taux d'élastomère lié d'un seul échantillon est une extraction de la matrice SBR non liée par le Tétrahydrofurane (THF) :

- utilisation de 5 tubes à essais pour une série de 5 essais mesurés de façon à obtenir un écart type significatif
- sélection d'un échantillon de masse  $M_{ech}$  issu du mélangeage SBR / silice
- dissolution de la matrice dans le THF (1<sup>er</sup> lavage) par mise en solution de l'échantillon
- décantation puis centrifugation
- élimination du solvant
- ajout du THF neuf (2<sup>ème</sup> lavage)



- deuxième décantation puis centrifugation
- deuxième élimination du solvant
- réalisation de quatre lavages THF au total
- séchage du matériau obtenu : silice enveloppée dans l'élastomère lié
- calcul du taux de caoutchouc lié (%BdR) par pesée.
- l'écart type de la série de %BdR obtenu est déterminé, permettant ainsi le calcul d'une incertitude selon la loi de Student :

$$incertitude = \frac{\text{facteur de Student} \times \sigma}{\sqrt{n}} \quad (15)$$

- ✓  $\sigma$  est l'écart type de la série de données %BdR mesurées
- ✓  $n$  est le nombre d'essais réalisés
- ✓ le facteur de Student est choisi avec un niveau de confiance à 95%

Le Tableau 9 montre un exemple du relevé de masses nécessaires au calcul du taux de caoutchouc lié pour un échantillon de silice Z1115MP.

	<i>essai 1</i>	<i>essai 2</i>	<i>essai 3</i>	<i>essai 4</i>	<i>essai 5</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Ecart type</i>	<i>Incertitude</i>
masse tube (g)	3,452	3,4486	3,5035	3,5393	3,5046			
masse tube + BdR + silice (g)	3,4966	3,4944	3,5523	3,5906	3,5475			
<b>masse échantillon (g)</b>	0,1245	0,1352	0,1411	0,1408	0,1236	0,133	0,009	
masse recueillie (silice + BdR) (g)	<b>0,0446</b>	<b>0,0458</b>	<b>0,0488</b>	<b>0,0513</b>	<b>0,0429</b>			
fraction massique silice	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>			
masse théorique de silice	<b>0,0374</b>	<b>0,0406</b>	<b>0,0423</b>	<b>0,0422</b>	<b>0,0371</b>			
<b>BdR (%)</b>	8,3	5,5	6,6	9,2	6,7	<b>7,3</b>	<b>1,5</b>	<b>1,8</b>

Tableau 9 : Exemple de résultats sur le taux d'élastomère lié

Les mesures du taux d'élastomère lié ont été réalisées pour chacun des essais concernés et permettent une caractérisation directe des interactions charge-matrices.

### 3.3 Rhéologie dynamique

Le rhéomètre utilisé à l'IMP@UJM est un « Anton Paar MCR301 ». Il permet de contrôler trois paramètres qui sont la fréquence d'oscillation angulaire du plateau, l'amplitude d'oscillation et la température.

Les mesures rhéologiques à l'état fondu sont réalisées à partir des mélanges obtenus en mélangeur interne. Le rhéomètre Anton Paar MCR301 est à contrainte imposée mais il est utilisé en mode déformation imposée. Une configuration de type « plan-plan » a été utilisée avec un diamètre de plateau de 25 mm. L'entrefer est compris entre 1.8 et 2.5 mm. Les pastilles de 25 mm sont faites à partir des échantillons obtenus en mélangeur interne. Ces derniers sont mis en forme pour former les pastilles avec une presse hydraulique à 100°C dans un moule d'environ 2 mm d'épaisseur. Le pressage est effectué sous 150 bars pendant 15 minutes. Les pastilles sont découpées et placées dans le rhéomètre à 100°C. Après mise en température de l'échantillon, le plateau supérieur est descendu jusqu'à obtenir une force normale de quelques Newtons ( $\approx 10$  N) pour assurer le bon contact du plateau avec l'échantillon. Une fois l'entrefer fixé, la stabilisation de la force normale est attendue (temps d'attente voisin des 30 minutes). En appliquant ce protocole précis, le rhéomètre utilisé permet deux types d'essais classiques, en rhéologie dynamique linéaire ou non linéaire, visant à caractériser les systèmes chargés : le balayage en fréquence et le balayage en déformation.

#### 3.3.1 Balayage en déformation

En général, en dessous d'une déformation critique  $\gamma_c$ , les propriétés rhéologiques d'un matériau viscoélastique sont indépendantes de la déformation (comportement viscoélastique linéaire ou newtonien) [SUZ 04]. Au-delà  $\gamma_c$ , le comportement du matériau est non-linéaire et les modules diminuent. Ainsi pour caractériser le comportement viscoélastique, on commence par mesurer la dépendance à l'amplitude de la déformation des modules de conservation et de pertes ( $G'$  et  $G''$ ). Dans notre cas d'élastomères chargés, cet essai nous permet de comparer les différentes réponses caractéristiques (sur  $G'$  et  $G''$ ) de l'état de dispersion de la charge en fonction des essais étudiés.

Un protocole précis a été appliqué lors des essais effectués en rhéologie non linéaire (balayages en déformation) :

- température à 100°C (système chargé en fondu, étude des interactions charge-charge),
- fréquence imposée à 1 rad/s,
- balayage 0.01% à 100% pour les taux de déformations (amplitude d'oscillations),
- stabilisation de la contrainte normale appliquée sur l'échantillon entre 5 N et 15 N.

Le graphique de la Figure 44 montre que le SBR présente un comportement linéaire jusqu'à une déformation voisine de 30%. Les polymères ou élastomères fondus s'éloignent de la linéarité à des taux beaucoup plus hauts (30 ou 40% par exemple) alors que le comportement des systèmes chargés devient classiquement non linéaire dès 1%.

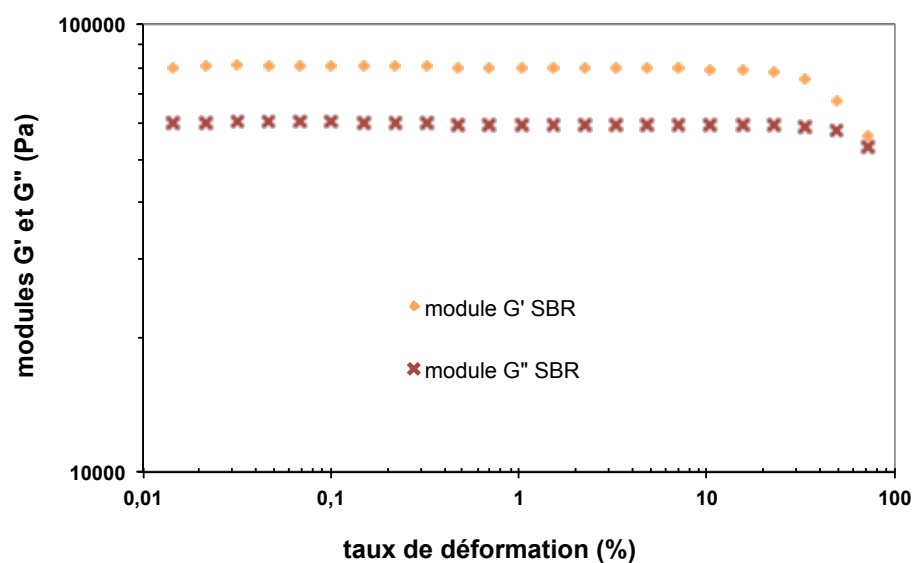


Figure 44 : Balayage en déformation : modules G' et G'', SBR seul

### 3.3.2 Balayage en fréquence

A l'occasion d'un balayage en fréquence, les mesures sont effectuées pour une température et une amplitude d'oscillation constantes.

Le protocole choisi est le suivant :

- température fixée à 100°C
- amplitude de déformation fixée à 0.1% correspondant au domaine linéaire du système étudié.
- balayage en fréquence décroissant de 100 à 0.004 rad/s

La Figure 45 montre un exemple de balayage en fréquence pour un échantillon d'un système chargé à 30% massique par la silice ilote Si170. Les données obtenues sont les modules de perte et de conservation ( $G''$  et  $G'$ ), le facteur de perte ( $G''/G'$ ) et la viscosité complexe. Ces valeurs caractérisent les propriétés rhéologiques du nanocomposite. Pour chacun des essais réalisés, nous faisons des mesures de spectroscopie mécanique. Celles-ci permettent de caractériser la structure du réseau de charge (cinétique, force, ...).

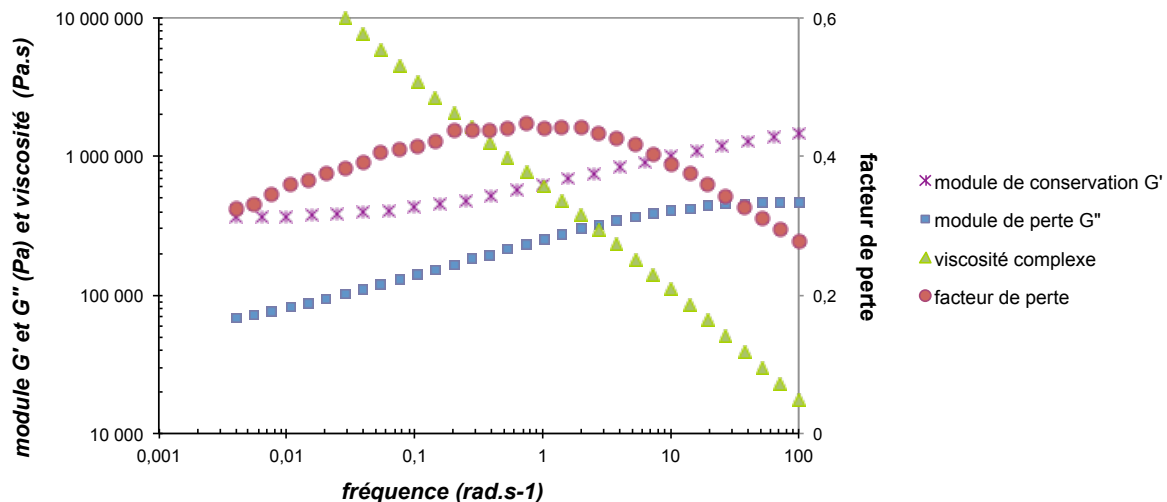


Figure 45 : Données obtenues à partir d'un balayage en fréquence, 30% massique de Si170

Selon la Figure 45, dans le cas d'une dispersion de charges dans une matrice élastomère, le module de conservation  $G'$  présente un plateau significatif (que nous définissons comme le module  $G_e$ ) à basse fréquence. De plus, cette valeur du plateau est très sensible à l'état de dispersion et à la nature de l'interaction entre les charges. Le module de perte  $G''$  est lui aussi affecté par le réseau de charge [SUZ 04, CAS 10] mais il est plus difficile d'obtenir des informations directes sur la structure à partir de cette grandeur. Ainsi, nous nous focalisons sur l'interaction charge-charge par la mesure du module  $G'$  aux basses fréquences à 100°C.

### 3.4 Spectroscopie FTIR

L'analyse IR est effectuée en ATR, c'est à dire en réflexion. Il aurait été possible de travailler en spectroscopie infra rouge en transmission avec des couches d'échantillons très minces. La silice ou les autres composites absorbent le rayonnement Infra Rouge. Une analyse dans le

Le spectre Infra Rouge aurait aussi pu être envisagée. Le spectre de l'agent de couplage TESPT est donné dans la Figure 46 suivante :

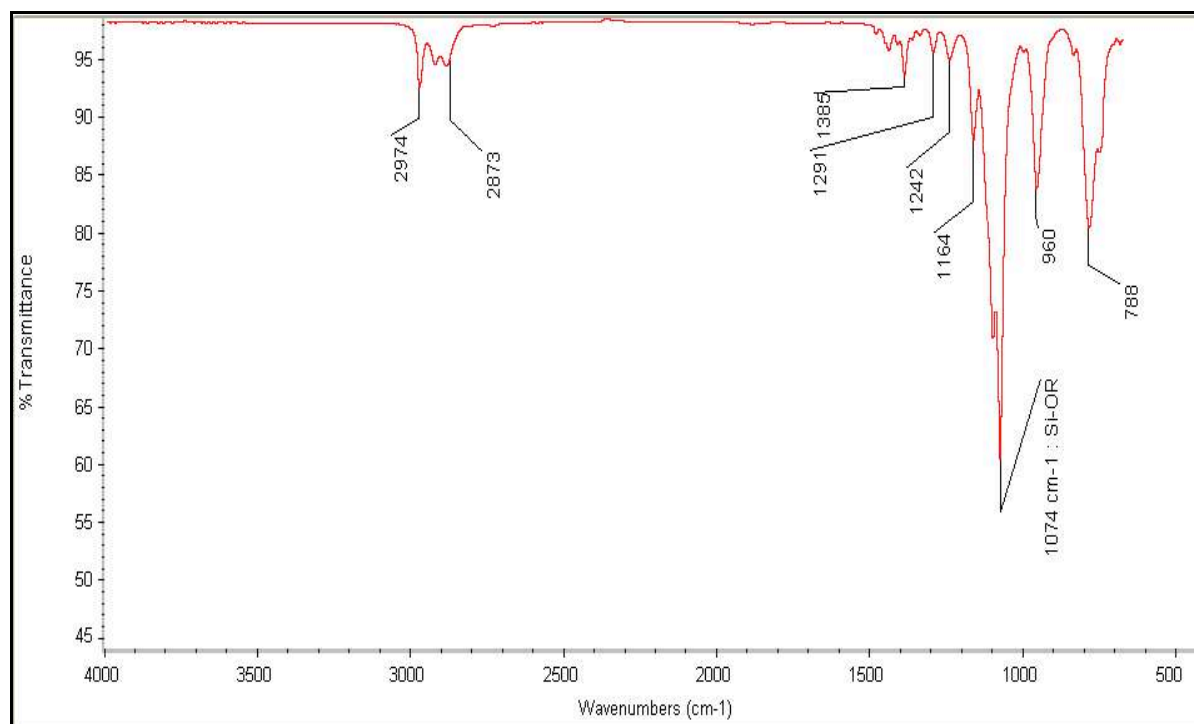


Figure 46 : Spectre FTIR de l'agent de couplage TESPT

Le spectre du SBR est donné dans la Figure 47 :

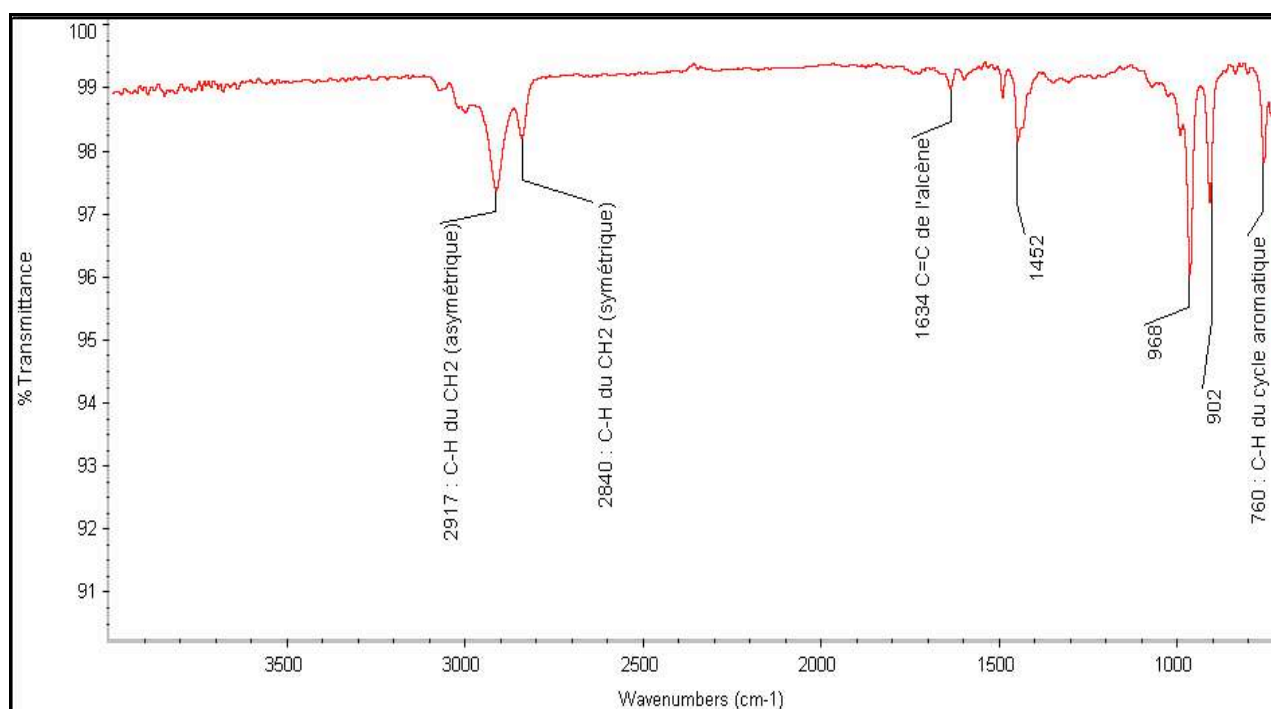


Figure 47 : Spectre FTIR du SBR

Les bandes caractéristiques de l'agent de couplage, de la silice du SBR sont relevées dans le Tableau 10.

<i>Agent de couplage</i>	<i>silice</i>	<i>SBR</i>
Bande à $1075\text{ cm}^{-1}$ : groupements Si-O-R (alkoxysilane)	Bande à $500\text{ cm}^{-1}$ : liaison Si-O-Si (conts siloxanes)	Bande à $1630\text{ cm}^{-1}$ : liaison C=C (alcènes, vibrations d'élongation)
Si-CH <sub>2</sub> à $790\text{ cm}^{-1}$	Si-OH à $3600\text{ cm}^{-1}$	=C-H à $3000\text{ cm}^{-1}$

**Tableau 10 : Bandes caractéristiques de nos matériaux en spectroscopie FTIR**

En spectroscopie FTIR, la silice et les SBR sont des composites facilement analysables puisque peu de bandes d'absorptions les caractérisent sur leurs spectres respectifs en transmittance. Ainsi, il sera aisé de vérifier que les mélanges simples entre le SBR et la silice donnent des nanocomposites sans réaction chimique, c'est à dire qu'aucune nouvelle bande d'absorption ne sera visible sur le spectre FTIR d'un mélange SBR + silice. La spectroscopie FTIR permettra aussi dans un second temps de mettre en évidence la chimisorption de l'agent de couplage sur la silice au cours du mélangeage. Dans le cas d'une réaction chimique entre le SBR et le TESPT, les intensités des bandes d'absorption visibles sur le spectre FTIR obtenu seront modifiées.

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) en tant que technique d'analyse est utilisée en complément des travaux effectués sur le taux d'élastomère lié afin de représenter les interactions charge - matrice.



## **CHAPITRE 3 : Etude cinétique de la dispersion**





## Chapitre 3 : Etude cinétique de la dispersion

Une caractérisation du système chargé en fonction du temps de mélangeage est importante afin de quantifier la cinétique de dispersion, pour une suspension chargée en silice dans une matrice SBR. L'objectif de ce chapitre est ainsi la caractérisation de l'état de dispersion en fonction du temps de mélangeage. L'idée est de réaliser divers essais afin de comprendre l'impact de la stratégie de mélange sur la cinétique et la qualité de la dispersion par l'intermédiaire des descripteurs de dispersion obtenus et des caractérisations physico-chimiques des silices. Dans ce chapitre, on se concentre sur les données brutes obtenues à partir des descripteurs de dispersion.

### 1. Caractérisation du nanocomposite au cours du temps de mélange

Dans cette partie, les silices industrielles ZEOSIL de Rhodia sont étudiées : la Z1115MP et la Z1165MP, ainsi que les silices non industrielles. Tous les mélanges sont réalisés pour 30% massique de silice et les descripteurs de dispersion sont spécifiquement étudiés. Les corrélations entre les méthodes de caractérisation sont aussi discutées.

#### 1.1 Caractérisation de la dispersion par l'outil rhéologique

La Figure 48 montre l'évolution des modules de conservation  $G'$  en fonction de la fréquence pour plusieurs temps de mélangeage. Ces mesures rhéologiques mettent en évidence deux types d'interactions dans le système. A haute fréquence la réponse du matériau à la déformation correspond aux interactions hydrodynamiques charge-matrice alors qu'à basse fréquence il s'agit d'une réponse du réseau de charge (interaction charge – charge) ; puisque pour chacun des mélanges, le module de conservation  $G'$  présente un plateau caractéristique du réseau de charge.

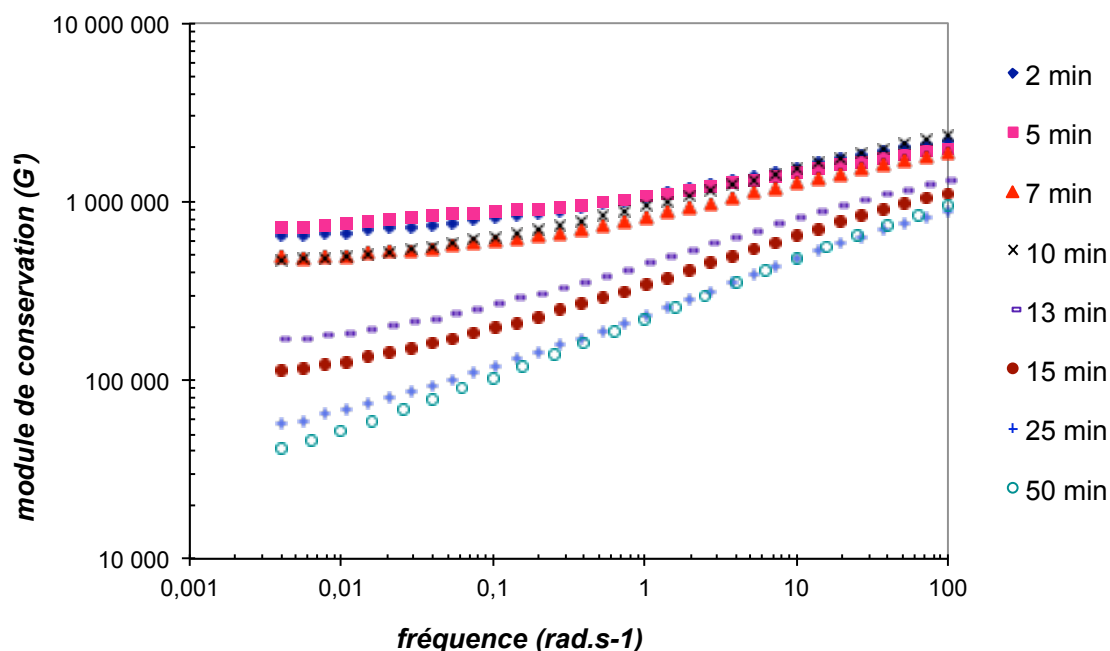


Figure 48 : Module de conservation  $G'$  (balayages en fréquence) à divers temps de mélange, Z1165MP

Au sein des nanocomposites, un réseau adhésif de particules en contacts donne un comportement de type solide élastique. D'un point de vue de la réponse rhéologique, un seuil de percolation peut être déterminé à partir d'une certaine fraction volumique de charge c'est à dire le pourcentage de charge à partir duquel le plateau apparaît.

La Figure 48 montre qu'il n'y a pas de zone d'écoulement visible sur  $G'$  aux basses fréquences contrairement aux polymères non chargés ou faiblement chargés. On observe plutôt un début de plateau secondaire aux basses fréquences. Celui-ci caractérise la contribution élastique du réseau de charge et le module  $G_e$  est défini comme la valeur du module associé à ce plateau, c'est-à-dire la quantité et l'intensité des interactions charge – charge. Le module  $G_e$  est donc le reflet du nombre et de l'intensité des interactions charge – charge au sein du système chargé. Il est modélisé à l'occasion du chapitre 4.

Le comportement des interactions hydrodynamiques à haute fréquence lors de l'évolution des module  $G'$  (Figure 48) et  $G''$  est étudié. Une diminution de la valeur des modules à haute fréquence est notée lorsque le temps de mélange augmente. Cela signifie une évolution des interactions charges-matrices au cours du mélange. Néanmoins, les interactions hydrodynamiques sont présentes pour toutes les fréquences, mais masquées par les forts effets des interactions charge-charge. Cette évolution est quantifiée par les mesures du taux d'élastomère lié.

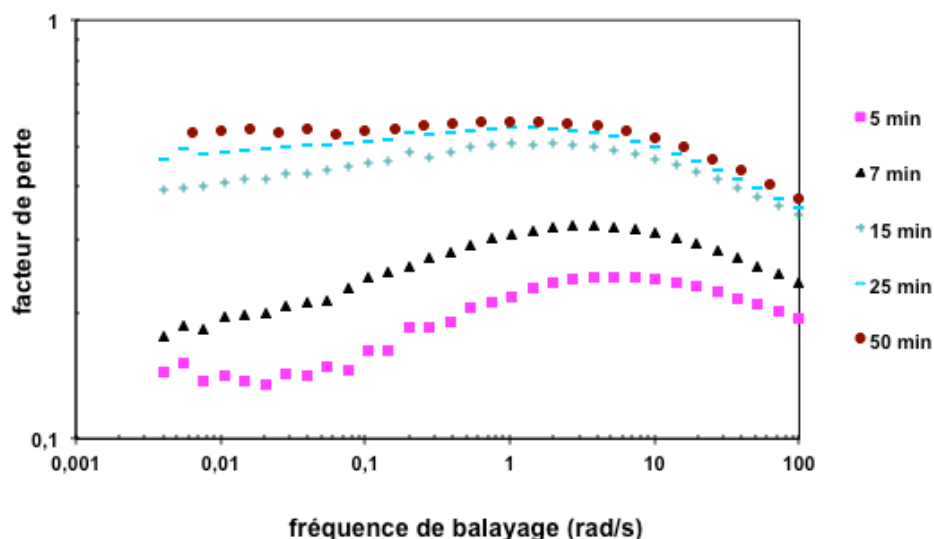


Figure 49 : Mesure du facteur de perte  $\tan \delta$ , en fonction de la fréquence, 30% massique Z1165MP

D'un point de vue phénoménologique, la Figure 49 indique qu'il existe deux types d'allure selon le système chargé étudié puisque les allures à 15, 25 et 50 minutes sont différentes de celles observées à 5 et 7 minutes. Ces deux groupes distincts de systèmes chargés témoignent d'une évolution de la structure du réseau au cours du mélangeage.

L'évolution du module  $G_e$  en fonction du temps de mélangeage va permettre de suivre l'état de dispersion à travers les interactions charge - charge. La variation du module  $G_e$  en fonction du temps de mélangeage est représentée dans la Figure 50.

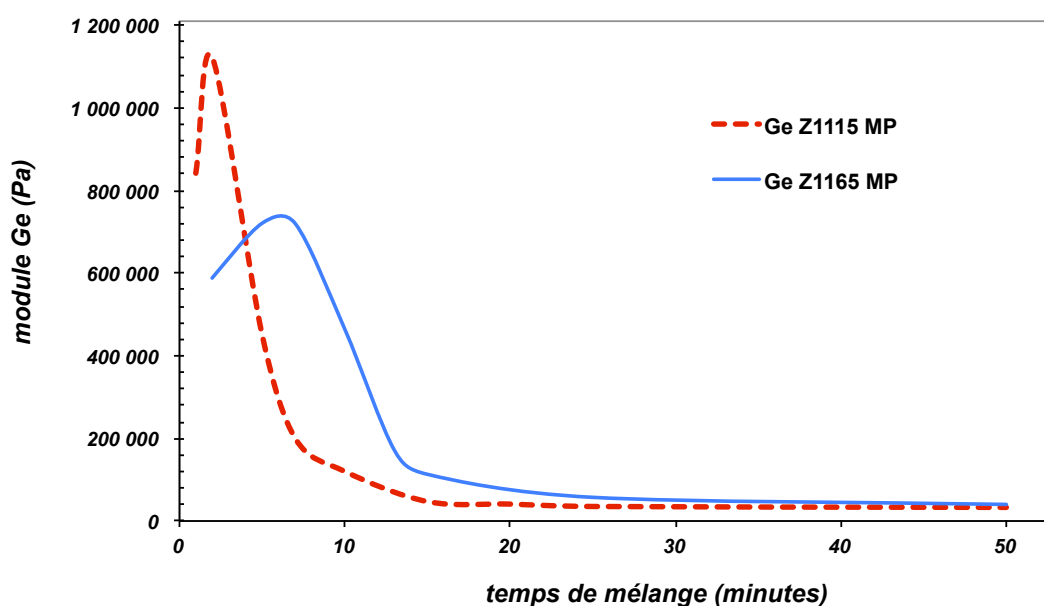


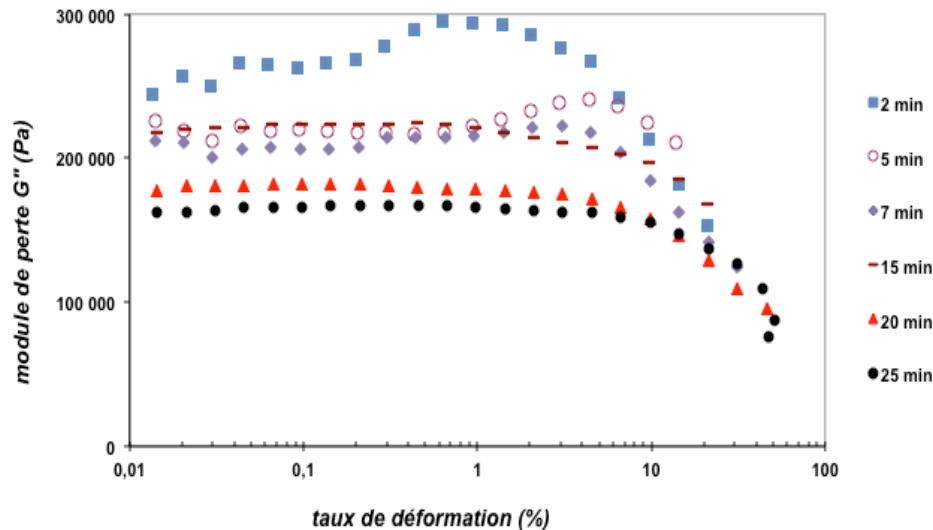
Figure 50 : Variation du module  $G_e$  en fonction du temps de mélangeage pour les silices industrielles

Il est observé, pour les silices industrielles, une évolution du module Ge au cours du temps de mélange en trois étapes bien distinctes. Cette évolution est surprenante puisqu'elle présente une phase de croissance du module Ge jusqu'à 5~7 minutes de mélange pour la Z1165MP (et 2 minutes pour la Z1115MP). La deuxième étape correspond à la diminution du module Ge jusqu'à 15~20 minutes et la troisième et dernière étape indique une stabilisation finale du module Ge. Au moins deux paramètres doivent définir le module Ge au cours du temps de mélange. Nous cherchons à définir ci-après ces deux paramètres.

Lors de la phase de croissance du module Ge, au moins l'un des deux paramètres augmente. A l'inverse, pour une décroissance du module Ge, cela indique une décroissance pour au moins l'un des deux paramètres. Il est plausible que les deux paramètres évoqués ci-dessus soient respectivement reliés au nombre d'objets du système chargé et à leur énergie d'interaction. En effet, à partir du chapitre précédent consacré à la stabilité des matériaux, on sait que la matrice SBR n'est pas influencée par le mélange en terme de résultats rhéologiques. Par conséquent, les évolutions du module Ge au cours du temps résultent très probablement des évolutions du système chargé (assemblage, interaction charge-charge et interactions charge-matrice).

Par la suite, ces hypothèses devront être confirmées à l'aide des autres méthodes de caractérisation de la dispersion. Ainsi, les moments clés de la dispersion tels que la rupture des agglomérats ou la mise en place de l'élastomère lié seront respectivement identifiés via la microscopie électronique en transmission et l'évolution du taux d'élastomère lié. En corrélant les analyses qui caractérisent la dispersion (taux d'élastomère lié, MET, ...), nous pourrions définir des scénarii de dispersion.

Sur la Figure 51 représentant le module  $G''$  en fonction de la déformation, on observe clairement une bosse autour de 1% de déformation jusqu'à 5 minutes de mélange. Une bosse avec une très faible amplitude est aussi observée pour 7 minutes de mélange. Au-delà de ce temps critique (entre 5 et 7 min), on retrouve un comportement classique caractérisé par une zone de rhéo-fluidification. D'après Leonov [LEO 90], cette bosse est associée à un mécanisme de désagglomération / réarrangements de la silice sous l'effet de la déformation.



**Figure 51 : Mesures des modules  $G''$  à divers temps de mélanges, balayages en déformation, Z1165MP**

La bosse à 5 minutes n'a pas la même amplitude que celle observée à 2 minutes puisque pour l'échantillon à 5 minutes, son maximum correspond à un taux de déformation plus important que celui à 2 minutes. Les taux de déformation pour lesquels la bosse est visible, peuvent caractériser les agglomérats et leur cinétique de rupture. En effet, entre 2 et 5 minutes, l'état de dispersion a évolué puisque l'allure des modules  $G''$  n'est pas la même. C'est notamment la surface sous la bosse visible sous  $G''$  qui a diminué, traduisant la diminution de la taille des agglomérats ; comme Vermant l'a expliqué en soulignant le fait qu'il n'y a plus de bosses visibles une fois la désagglomération terminée [GAL 11]. Enfin, après 7 minutes de mélangeage, pour les temps longs, on retrouve les mêmes conclusions que pour les mesures réalisées en viscoélasticité linéaire :

- ✓ l'absence de la bosse signifie la fin de la présence d'agglomérats et traduit une amélioration de la dispersion.
- ✓ la diminution du plateau sur le module  $G''$  indique aussi que les pertes d'énergie sont moins remarquables. L'hypothèse d'une présence accrue de l'élastomère lié permet toutefois d'expliquer pourquoi les interactions charges-charges semblent réduites (Figure 52).

Cette analyse en rhéologie non linéaire confirme le temps critique entre 5 et 7 minutes dans le mélangeage de la Z1165MP : avant c'est de la désagglomération, après c'est uniquement du greffage du SBR à la charge. Nous reviendrons sur l'évolution du module  $G''$ , mesuré en régime linéaire, dans le chapitre 4 lors de la modélisation de ce module de perte.

En conclusion, l'analyse rhéologique dans son ensemble suggère que la disersion en termes de nombre de contacts interarticulaires et de taille des agrégats et agglomérats est établie après 7 minutes de mélange. Ainsi, la chute du module  $G'(t)$  entre 7 et 15 minutes est assimilée à une chute ou fin de la disersion. Or, cela est en accord avec la disparition de la bosse sur le module  $G''$  lors de balayage en déformation (Figure 51). C'est la quantification du taux d'élastomère lié et des interactions charges-matrices qui en découlent qui permet de préciser ci-après les mécanismes impliqués dans cette seconde phase de mélangeage.

## 1.2 Analyse des interactions charge-matrice : mesure du taux d'élastomère lié

L'interaction charge/matrice est un des paramètres déterminants qui entrent en jeu dans la disersion des charges. Ces interactions dépendent globalement de la physico-chimie de la surface de la charge et de la chimie du polymère. De plus, les interactions entre la charge et la matrice sont responsables de l'adsorption des chaînes élastomères à la surface de la charge (caoutchouc lié) mais aussi de l'infiltration du polymère au sein de la charge.

### 1.2.1 Cinétique d'adsorption du SBR à la charge

En appliquant le protocole défini dans le chapitre 2, les mesures du taux d'élastomère lié en fonction du temps de mélangeage sont réalisées. Les valeurs, notées %BdR, sont données avec une incertitude correspondant à une probabilité donnée avec un intervalle de confiance à 95% d'après la loi de Fisher-Student (cf. chapitre 2). Le graphique de la Figure 52 montre l'évolution des points en fonction du temps de mélangeage.

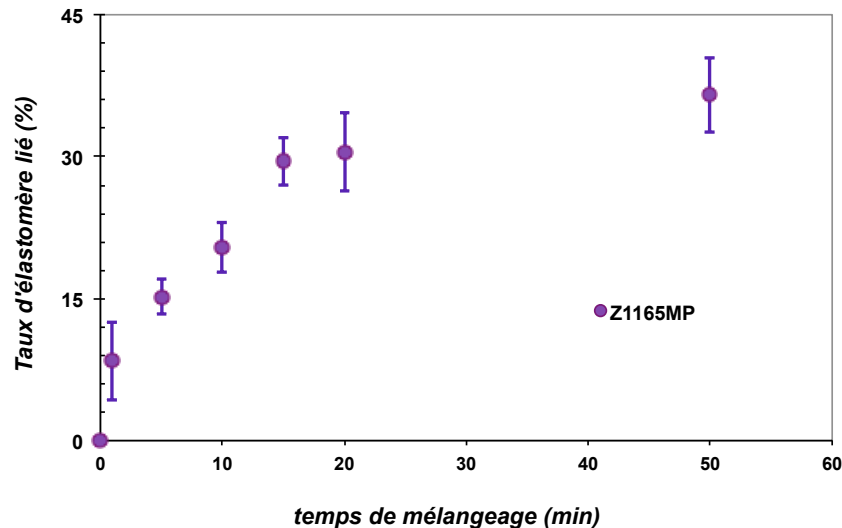


Figure 52 : Mesure du %BdR en fonction du temps de mélange, silice Z1165MP

L'évolution à partir des points expérimentaux est modélisée selon l'équation d'évolution du taux d'élastomère lié en fonction du temps de mélange. Cette dernière est la solution de l'équation différentielle modélisant l'adsorption du SBR à la charge. L'adsorption de caoutchouc sur la silice est une loi de croissance qui peut être modélisée selon l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\Phi}{dt} = k.(\Phi_{\max} - \Phi) \quad (16)$$

- $\Phi$  est le taux d'élastomère lié à la silice à un temps  $t$  (équivalent à la notation %BdR)
- $\Phi_{\max}$  est le taux maximal d'élastomère lié à la silice
- $t$  est le temps de mélange
- $k$  est une constante de vitesse caractérisant la cinétique d'adsorption du SBR à la surface de la silice au cours du mélange.

La solution de l'équation différentielle est finalement :

$$\Phi(t) = (\Phi^0 - \Phi_{\max}) \times e^{-k.t} + \Phi_{\max} \quad (17)$$

L'équation précédente modélise la croissance du taux d'élastomère lié en fonction du temps de mélange  $t$ . Le facteur  $k$  est déterminé par l'intermédiaire d'une résolution numérique à l'aide du solveur disponible dans le logiciel Excel. En ajustant automatiquement la constante  $k$ , le solveur permet un ajustement des points expérimentaux disponibles. C'est une



modélisation (Figure 53) qui permet l'obtention du taux d'élastomère lié maximale et de la constante  $k$ .

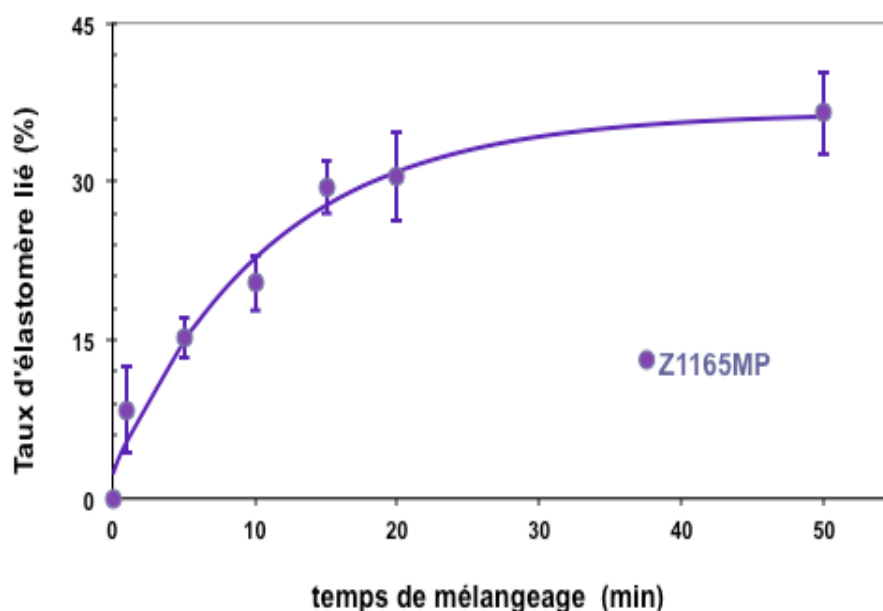


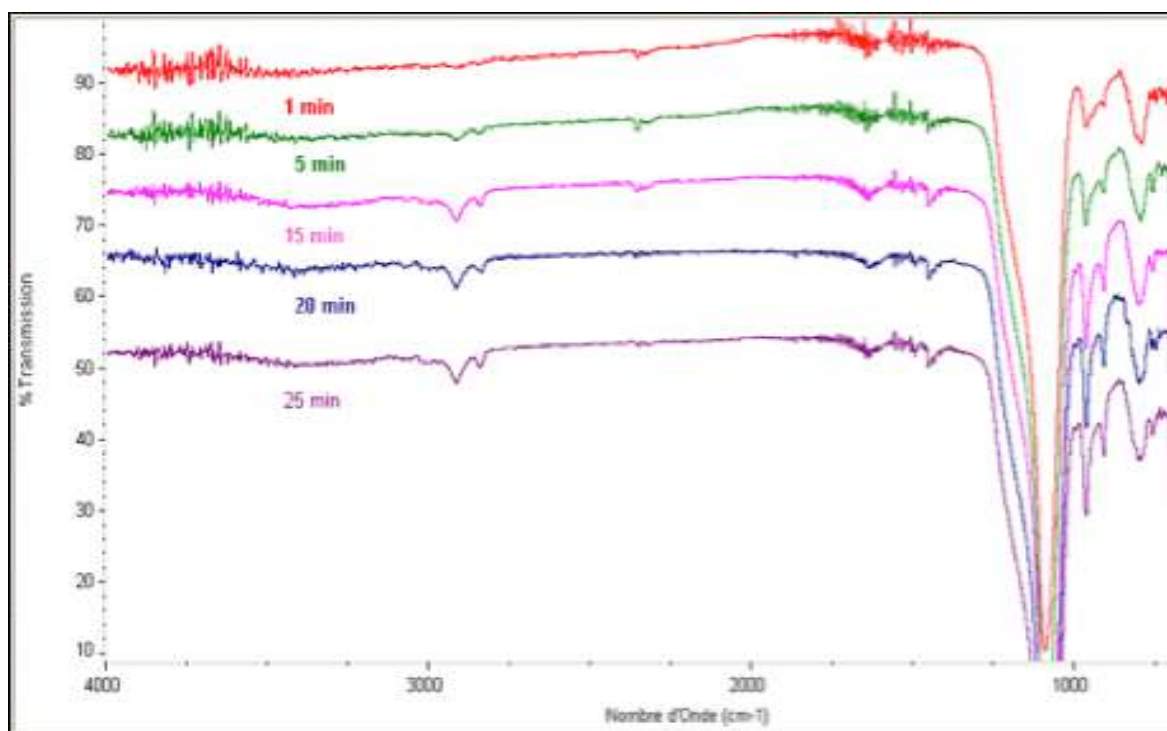
Figure 53 : Modélisation de l'évolution du %BdR=f(temps), silice Z1165MP

Le paramètre  $k$  est une constante qui dépend de la cinétique d'adsorption du SBR sur la silice (interactions charge-matrice) mais dépend aussi de la dispersion des charges (interactions charge-charge). Le paramètre  $k$  doit ainsi dépendre de la surface accessible en charge sur le SBR et il peut être associé à une cinétique de mouvements de structure ou réarrangements des agrégats au sein de la silice après la fin de la dispersion (temps correspondant au module  $G_{e_{max}}$ ).

### 1.2.2 Caractérisation de la nature de l'interphase par spectroscopie FTIR.

Les analyses réalisées en spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier sont réalisées sur la silice provenant des mesures du taux d'élastomère lié. La silice analysée est donc une silice ayant participé au mélangeage et provenant des résidus de silice suite aux expériences de mesure du taux d'élastomère lié. Cette silice était dans le nanocomposite, mais la matrice a été extraite pour ne laisser que la silice et l'élastomère lié. D'après la Figure 54, on remarque qu'il est possible de corréler ces analyses FTIR avec la mesure du taux d'élastomère lié car

l'augmentation de l'aire sous le pic correspondant à l'absorption du SBR lié à la charge est équivalente à la croissance du taux d'élastomère lié.



**Figure 54 : Analyse en spectroscopie FTIR de l'élastomère lié à la silice Z1165MP**

Sur la Figure 54, les spectres obtenus à divers temps de mélange sont répertoriés. Pour la silice Z1165MP, la seule évolution observée sur les différents spectres est une apparition de pics caractéristiques du SBR (bandes à  $2700 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) à partir d'une minute de mélange. On observe ensuite une augmentation en intensité de ces pics du SBR. L'analyse quantitative grâce à l'intégration des pics correspond à l'augmentation du taux d'élastomère lié au cours du mélange. Or, celle-ci suit les mêmes évolutions (croissance puis stabilisation à partir de 20 minutes) que celles du taux d'élastomère lié en fonction du temps de mélange.

L'analyse IR apporte également une idée sur le mécanisme de greffage du SBR sur la silice. Ce greffage est d'origines physiques et non chimiques puisqu'il n'y a pas de déplacements du nombre d'ondes des bandes d'absorption, caractéristiques d'une nouvelle liaison chimique entre la silice et le SBR (de type C - Si). En conclusion, le pic du SBR traduit le fait que du SBR se lie physiquement à la silice : le mécanisme de greffage du SBR à la silice est donc de la physisorption.

### 1.3 Rupture des agglomérats en agrégats

Lors de nos travaux, l'analyse en Microscopie Electronique à Transmission est utilisée pour caractériser la morphologie (taille, fraction surfacique) des agglomérats au cours du temps de mélangeage. Ici, on s'intéresse particulièrement au cas de la silice Z1165MP et on cherche à vérifier en partie l'hypothèse précédente concernant le nombre d'agrégat intervenant dans le réseau de charge, grâce aux images obtenues en MET.

#### 1.3.1 Mesure de la taille des agglomérats

L'analyse des agglomérats (1 – 400  $\mu\text{m}$ ) est réalisée afin d'obtenir une idée de la cinétique de désagglomération des silices lors du mélangeage. L'objectif de ces mesures est la quantification des agglomérats encore présents au sein du nanocomposite. Ainsi, à partir de plusieurs clichés MET réalisés à faible grossissement (compris entre x1000 et x10 000) pour un même essai, il est possible de déterminer les paramètres suivants concernant les agglomérats : taux surfacique moyen, aire moyenne et rayon moyen en nombre (Figure 55).

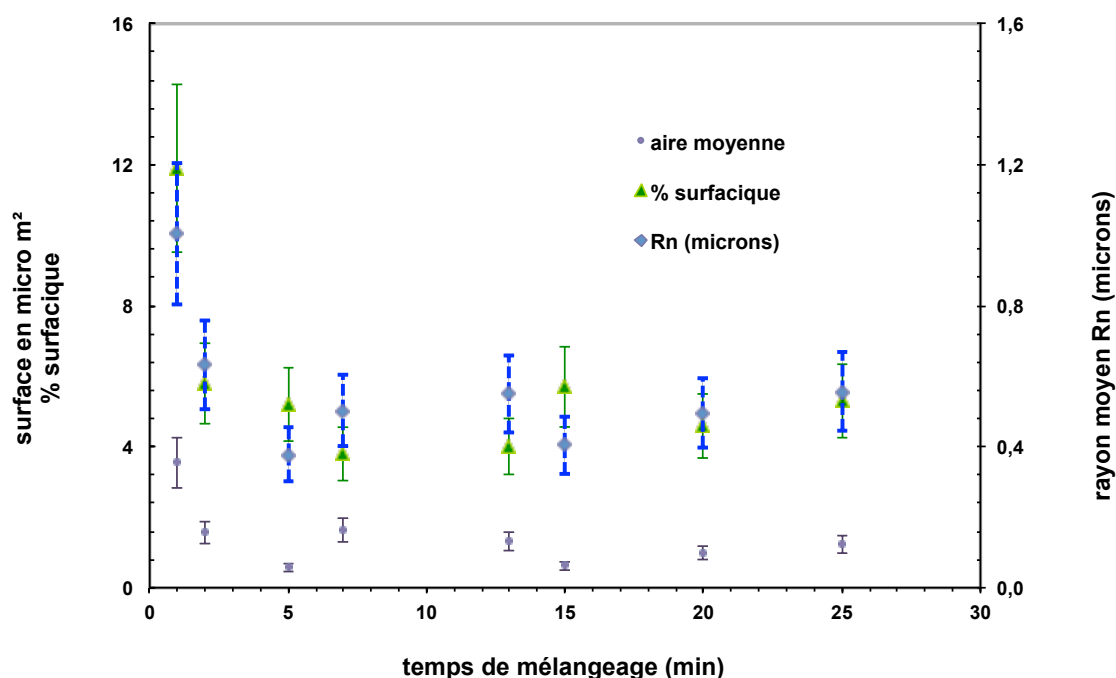


Figure 55 : Mesure de la taille des agglomérats en fonction du temps de mélange, 30% silice Z1165MP

On observe que les trois paramètres qui décrivent l'agglomérat au sein du nanocomposite (aire moyenne, % surfacique et rayon moyen des agglomérats) diminuent significativement au début du mélangeage pour atteindre des valeurs constantes à partir d'environ 5 minutes de mélangeage environ. Cela confirme les résultats obtenus en rhéométrie dynamique et qui laissaient penser que 7 minutes de mélangeage correspondaient à la fin de la dispersion pour la silice Z1165MP. Ainsi les bosses présentes sur le plateau du module de perte  $G''$  à faible taux de déformation peuvent être associées à la rupture des agglomérats.

En résumé, il s'avère que l'étude des allures des modules de pertes  $G''$  mesurés lors de balayage en déformation vient confirmer l'idée d'une fin de la dispersion à partir du temps de mélange correspondant au module  $G_{\max}$ . Les bosses observées sur  $G''$  lors de la phase initiale de rupture des agglomérats correspondent à un mécanisme de désagglomération / réarrangements de la silice comme Leonov [LEO 90] le suggère. Il existe ainsi une corrélation entre la mesure de la taille des agglomérats et l'évolution du module de perte  $G''$  en régime linéaire.

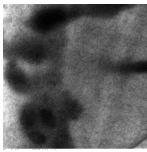
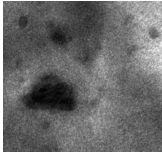
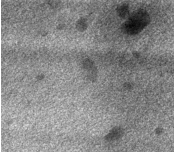
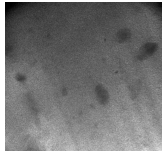
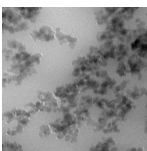
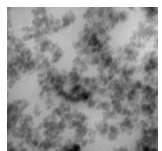
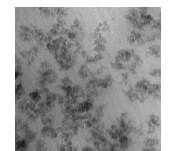
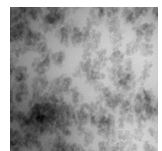
### **1.3.2 Mesure de la taille des agrégats**

L'analyse réalisée en Microscopie Electronique à Transmission permet d'obtenir des clichés du système chargé, dont le grandissement varie de 70 000 à 200 000. A cette échelle, les agrégats et leur arrangement sont analysés.

La seule analyse visuelle ne suffit pas pour étudier les photographies des systèmes chargés. Nous avons recours à un traitement des images dans le but de quantifier la dispersion (cf. chapitre 2). Ainsi, les rayons moyens des agrégats, leur porosité, leur circularité et leur solidité sont des paramètres obtenus à l'aide des logiciels de traitement d'image utilisés (Gim et ImageJ).

Selon le Tableau 11, en observant les images à 1 et 2 minutes de mélangeage, on en déduit que l'état de dispersion est similaire entre ces deux essais : de gros agglomérats sont observés (zones riches en silice), entourés de la matrice SBR. De plus, il existe un très bon contraste entre la silice noire et la matrice blanche sur les clichés obtenus. L'échantillon à 5 minutes connaît une dispersion plus établie que ceux à 1 et 2 minutes puisque la taille des agrégats est plus faible à 5 minutes. Les clichés donnent une idée de la taille des agrégats. Enfin, à partir de 7 minutes, l'état de dispersion ne semble plus évoluer visuellement. Le Tableau 11 résume

les informations obtenues au MET pour une observation à l'œil nu de la silice industrielle Z1165MP.

<i>Temps de mélangeage</i>	<u>1 minute</u>	<u>2 minutes</u>	<u>5 minutes</u>	<u>7 – 25 minutes</u>
<b><i>Images MET</i></b>  <b><i>Z1165MP</i></b>  <b><i>(x10 000)</i></b>				
<b><i>Images MET</i></b>  <b><i>(x150 000)</i></b>				
<b><i>Etat de dispersion</i></b>	Ruïture des agglomérats : amélioration de la dispersion		Fin de ruïture des agglomérats	Stabilisation de l'état de dispersion
<b><i>Rayon moyen des agrégats</i></b>	≈120 nm	≈80 nm	≈50 nm	≈50 nm

**Tableau 11 : Bilan des informations obtenues au MET (agrégats et agglomérats), silice Z1165MP**

Les résultats obtenus à partir des logiciels Gim et ImageJ sont répertoriés sur la Figure 56. La taille des agrégats diminue au cours du temps de mélangeage. Cette baisse est significative (en considérant l'incertitude d'environ 20% sur ces valeurs) jusqu'elle passe globalement de 100 nm à 40 nm. Une fois le module  $Ge_{max}$  atteint, c'est-à-dire à environ 5 minutes pour la silice Z1165MP, la taille des agrégats ne diminue plus car il n'y a plus de ruïture de ces derniers. L'analyse TEM des agrégats montre aussi que la dispersion est maximale, en termes de ruïture des agglomérats et de formation des agrégats, aux alentours de 5 minutes. Cela corréle aux mesures rhéologiques effectuées lors de la mesure du module  $Ge$  et lors de l'analyse des balayages en déformation (modules de perte  $G''$ ), dans le cas de la silice Z1165MP. Les analyses conjointes des agglomérats et des agrégats tendent à trouver une fin de leur évolution morphologique (taille) une fois que le temps correspondant au module  $Ge_{max}$  est atteint lors du mélangeage.

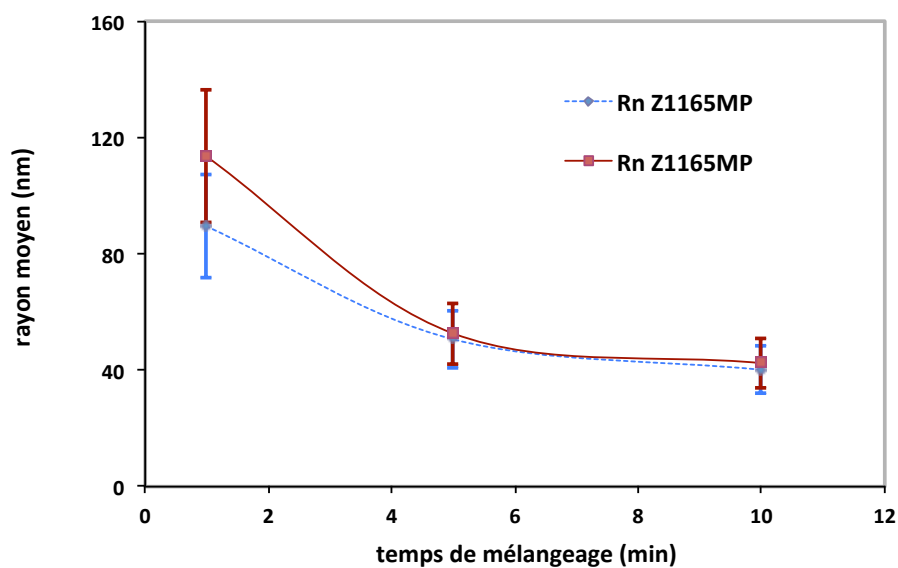


Figure 56 : Evolution des rayons moyen  $R_n(t)$  et  $R_v(t)$  des agrégats, 30% silice Z1165MP

#### 1.4 Influence de l'élastomère lié sur le module $G_e$

C'est l'analyse rhéologique en viscoélasticité linéaire qui nous permet de définir le module  $G_e$ . Celui-ci montre toute sa pertinence pour la caractérisation du réseau de charge. Précédemment il a été avancé l'hypothèse suivante : le nombre et l'intensité des contacts particules-particules définissent les valeurs du module  $G_e$ .

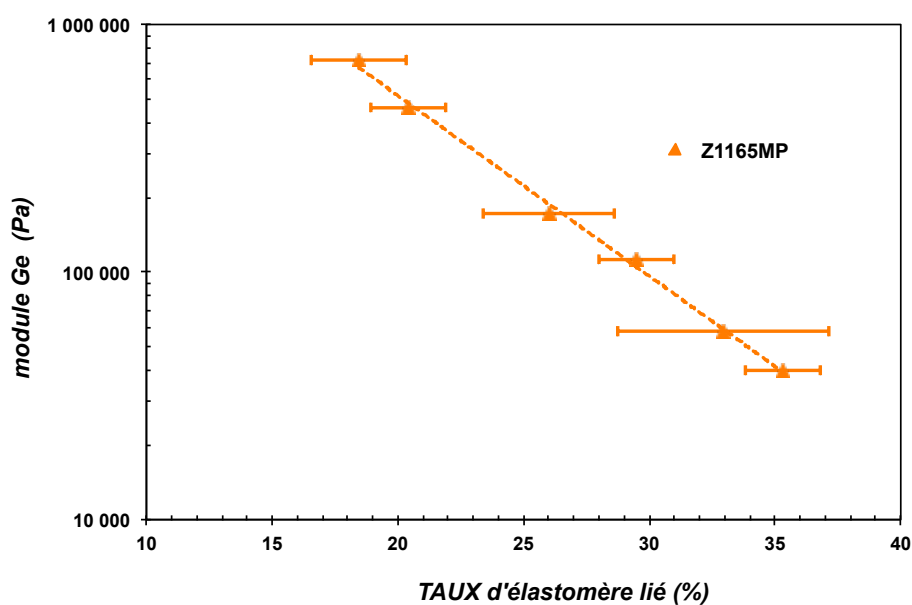


Figure 57 : Corrélation entre le module  $G_e$  et le taux de SBR lié, silice Z1165MP

On observe même une saisissante corrélation entre la valeur de ce module  $G_e$  et le taux d'élastomère lié dans le graphique de la Figure 57. La corrélation entre l'élastomère lié et le module  $G_e$  est valable une fois que la taille finale des agrégats est obtenue ( $G_{e_{\max}}$  atteint), c'est à dire pour un nombre de contacts entre agrégats constant. Ainsi, uniquement les points mesurés après le module  $G_{e_{\max}}$  seront pris en compte.

Nous étudions plus en profondeur la corrélation entre module  $G_e$  et taux d'élastomère lié dans le chapitre 4 à l'aide d'une modélisation du  $G_e(t)$ .

### 1.5 Bilan sur le scénario de dispersion

Au cours des paragraphes précédents, nous avons utilisés les différents descripteurs de la dispersion disponibles afin d'obtenir des données précises caractérisant le système chargé au cours du mélangeage. Dans ce paragraphe, l'objectif est de compiler les résultats afin d'en déduire un scénario de dispersion global.

Concernant la silice Z1165MP à 30% massique, dans la Figure 53, il est observé une augmentation du taux d'élastomère lié au cours des 20 premières minutes de mélangeage puis une stabilisation à un taux de caoutchouc lié maximal. Cela indique que la surface disponible, pour les chaînes de SBR, augmente au cours des 20 premières minutes de mélangeage puis qu'elle n'évolue plus. En corrélant ces résultats avec ceux de la Figure 55 et Figure 56, il est observé que les tailles des agglomérats et des agrégats diminuent lors des premières minutes de mélangeage pour atteindre une taille finale à partir de 5 minutes. Cette observation est suffisante pour expliquer la croissance du taux d'élastomère lié lors des 5 premières minutes de mélange, mais ne permet pas de conclure pour l'augmentation du %BdR entre 5 et 15 minutes de mélange. En effet, de 5 à 20 minutes, le taux de caoutchouc lié augmente malgré la stabilisation de la taille des agrégats et la fin de la désagglomération. Il y a donc une création de surface disponible sur la silice par l'intermédiaire de mouvements et réarrangements induits par le cisaillement, entre les agrégats formant le réseau de charge. Par conséquent, cette réorganisation de la silice permet à l'élastomère de s'engouffrer entre deux agrégats afin de former l'interface de caoutchouc lié à la silice. Or, comme on l'a vu dans la littérature [LEB 01] l'élastomère lié réduit les interactions charge-charge.

Selon les résultats obtenus en MET puis en rhéologie linéaire, le réseau de charge est établi à partir du maximum de dispersion correspondant à la fin de la désagglomération des silices et à l'obtention de la taille finale des agrégats à partir du temps critique correspondant au module  $G_{e_{max}}$  (entre 5 et 7 minutes pour la Z1165MP) selon la Figure 50. Cela est mis en évidence par le fait que la force du réseau de charge diminue au cours du temps de mélangeage : les interactions charge – charge sont moins fortes et perdent en élasticité. La fin de la désagglomération est confirmée par les balayages en déformation obtenus en rhéologie non-linéaire.

L'évolution du module  $G_e$  (Figure 50) résulte donc d'une compétition entre 2 mécanismes. Le premier correspondant à l'éclatement des agglomérats de silice en agrégats, c'est à dire au nombre de contacts créés entre les agrégats (ce qui est montré par le MET). Alors que le second mécanisme est l'adsorption de SBR à la charge suivie par l'évolution du  $\%BdR(t)$  et associée à la diminution de l'énergie d'interaction entre les agrégats.

La croissance du module  $G_e$  aux temps courts de mélangeage (0 à 5 minutes) correspond à l'augmentation du nombre d'agrégats formés lors de la désagglomération de la silice, entraînant ainsi une croissance du nombre de contacts entre agrégats lors de la mise en place du réseau de charge. Une fois le module  $G_e$  maximum atteint (noté  $G_{e_{max}}$ ), le module  $G_e(t)$  diminue de façon continue. Cela permet de conclure que la physisorption du SBR sur la surface de la silice ne modifie pas le nombre de contacts entre les agrégats du réseau de charge mais permet une diminution de l'énergie d'interaction entre les agrégats formant le réseau de charge. En effet, l'énergie d'interaction entre les agrégats correspond à une interaction olaire - olaire du type charge - matrice qui est bien plus faible que les interactions initiales olaire – olaire qui sont du type charge – charge.

Les résultats obtenus lors des caractérisations en rhéologie linéaire ou non-linéaire et du taux d'élastomère lié corrélient parfaitement avec les analyses en microscopie électronique à transmission. L'étude complète de la silice Z1165MP, en reliant les données obtenues à partir des descripteurs de dispersion, permet de définir le scénario et la cinétique de dispersion au cours du mélange.

Le Tableau 12 résume l'évolution de la dispersion au cours des étapes de dispersion. Ce scénario peut être généralisé aux silices de la même famille que la Z1165MP (silice Z1115MP par exemple).



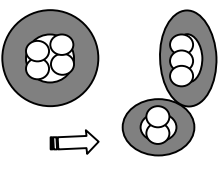
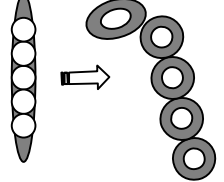
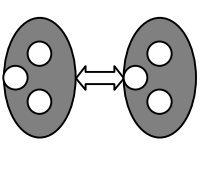
<u>Temps de mélangeage</u>	<b>0 – 7 minutes</b>	<b>5 – 15 minutes</b>	<b>15 – 20 minutes</b>
<u>Schéma de dispersion</u>			
<u>Etat de la dispersion</u>	Rupture des agglomérats : augmentation de la surface disponible en silice	Réarrangements des agrégats sans rupture	Stabilisation du %BdR car la surface de la silice disponible au SBR lié a atteint son maximum
<u>Etat du Bound Rubber</u>	%BdR en périphérie de l'agglomérat et des agrégats	Le %BdR se crée suite aux mouvements des agrégats causés par le cisaillement	Fin du mécanisme de physisorption du SBR à la charge

Tableau 12 : Résumé des scénarios et mécanismes de dispersion de la silice Z1165MP

En résumé, la surface disponible, pour les chaînes de SBR, augmente au cours des premières minutes de mélangeage ; puis le %BdR(t) n'augmente plus lorsque le temps ( $t_{\%BdRmax}$ ) correspondant à l'obtention du taux maximal d'élastomère lié est atteint. Cependant, à partir des images obtenues en MET, il est clairement observé que la dispersion ne semble plus évoluer à partir du temps ( $t_{Ge\ max}$ ) correspondant au maximum du module  $Ge(t)$ . Le taux d'élastomère lié augmente à cause de la rupture de la silice lors des premières minutes de mélangeage pour  $t < t_{Ge\ max}$ . Ensuite, pour  $t_{Ge\ max} < t < t_{\%BdRmax}$ , le taux d'élastomère lié augmente malgré la stabilisation de la taille. Lors de cet intervalle de temps  $t_{Ge\ max} < t < t_{\%BdRmax}$ , il y a une création de surface disponible causée par le cisaillement entraînant la réorganisation des agrégats. Il a été trouvé en MET que cela ne correspond pas à une diminution du nombre de contact entre agrégats, mais cette création de surface permet à l'élastomère de s'engouffrer entre deux agrégats afin de former davantage d'élastomère lié. C'est l'augmentation du %BdR après le  $Ge_{max}$  qui explique clairement pourquoi le module  $Ge$  diminue (Figure 50) après le  $Ge_{max}$  : les interactions agrégats – agrégats dans le réseau de charge sont remplacées au court du temps par des interactions *SBR lié – SBR lié* beaucoup moins fortes. A partir de ce moment clef ( $t_{\%BdRmax}$ ) correspondant au greffage complet du SBR jusqu'à toute la surface de la silice accessible par le SBR est recouverte ; à cause de

l'encombrement, il y a saturation en SBR physisorbé sur la surface des silices. Pour  $t > t_{\%BdRmax}$ , le mélange a atteint son état final puisque la taille des agglomérats et le taux d'élastomère lié n'évoluent plus. La seule évolution envisageable peut être une dégradation de la matrice élastomère sous l'effet du cisaillement (cf. chapitre 2).

C'est à l'occasion du chapitre 4 que les interactions charge-charge et charge-matrice seront étudiées quantitativement.

## 2. Rôle de la température du mélangeage

La température du mélangeage semble être un paramètre primordial à la vue des premiers résultats expérimentaux. L'objectif est de comparer une série de mélanges réalisés à 80°C avec d'autres à 105°C et 130°C à 20% massique de silice Z1165MP, pour un taux de cisaillement de  $18.1 \text{ s}^{-1}$  (32  $\text{r} \cdot \text{m}$ ). Nous allons mettre en évidence l'influence de la température de mélangeage sur le mécanisme de dispersion de la silice dans une matrice SBR.

Il faut aussi déterminer si la variation de la viscosité de la matrice en fonction de la température permet une modification du greffage du SBR sur la surface de la silice. Autrement dit on cherche à savoir si la cinétique de physisorption est modifiée pour une température de mélange plus importante.

Le graphique de la Figure 58 permet de comparer le mélangeage à 80°C avec celui à 130°C.

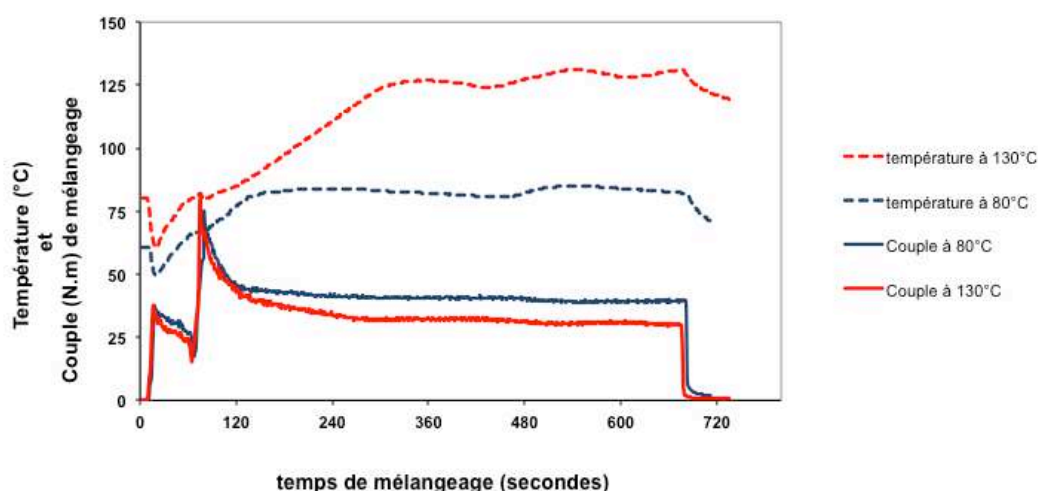


Figure 58 : Suivi des paramètres de mélangeage à 80°C ou 130°C, 20% silice Z1165MP

On observe premièrement les courbes correspondant à l'évolution du couple en fonction du temps de mélangeage : la valeur du couple pour un essai à 80°C est plus importante que celui pour un essai à 130°C. Avant 150 secondes, les évolutions du couple sont similaires car les conditions de température sont les mêmes. Au-delà de 150 secondes, les évolutions observées sur les variations de la température en fonction du temps sont différentes : en conséquence l'évolution des couples est différente. Le couple est plus fort à 80°C qu'à 130°C, ce qui traduit simplement un effet de la température sur la viscosité du mélange puisque la viscosité augmente si la température diminue. La température influe directement sur la viscosité de l'élastomère car la viscosité diminue lorsque la température augmente. La température a ainsi une influence sur la mobilité moléculaire (par diffusion) de la chaîne élastomère : c'est-à-dire l'aptitude du SBR à créer de l'élastomère lié.

Dans le chapitre 1, les propriétés de l'eau liée et de l'eau libre adsorbée à la silice ont été présentées. Il faut souligner qu'à 80°C nous sommes en présence d'eau liée en surface de la silice mais aussi d'eau libre (3 à 5 couches) [LEG 98]. A contrario, à 130°C, il reste uniquement de l'eau liée à la silice via des interactions hydrogènes. Cette différence (présence ou non d'eau liée) influe très certainement les mécanismes de dispersion dans l'obtention du nanocomposite.

L'analyse des variations du module Ge (Figure 59) va en partie permettre de comprendre quel est l'impact de la présence de l'eau liée à la silice sur la cinétique et l'efficacité de la dispersion.

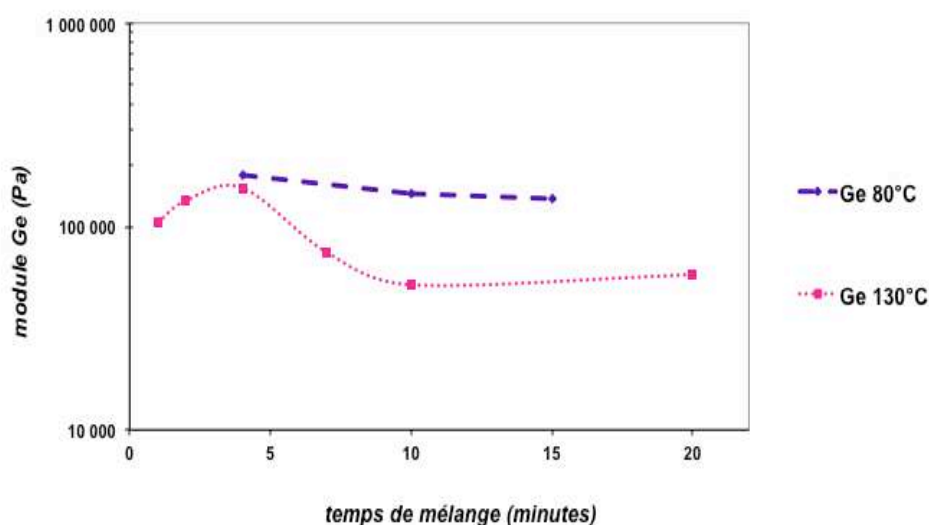


Figure 59 : Influence de la température de mélangeage sur l'évolution du module Ge, silice Z1165MP

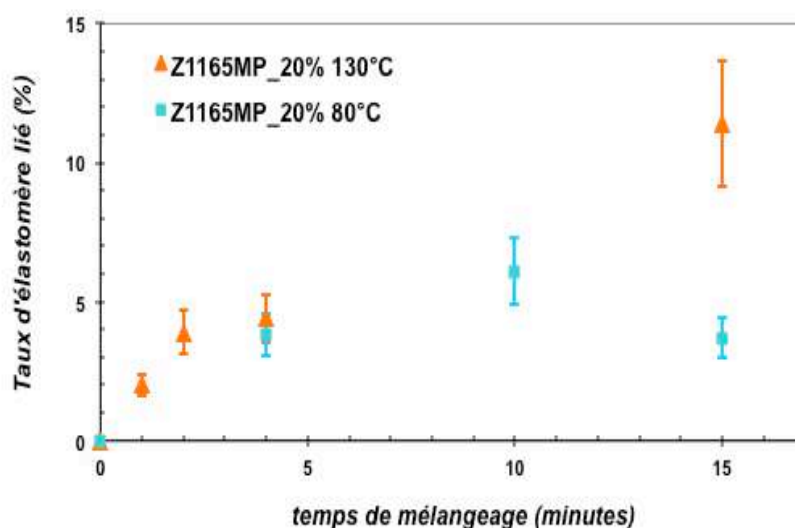
Pour l'essai à 80°C, les mesures des modules Ge aux temps courts n'ont pas été réalisées. On peut cependant les déterminer puisqu'on sait que les deux échantillons (80°C et 130°C) ont été fabriqués dans les mêmes conditions jusqu'à 150 secondes de mélangeage (Figure 58). Ainsi le module  $Ge_{(80^{\circ}\text{C} / 1 \text{ min})}$  est le même que le  $Ge_{(130^{\circ}\text{C} / 1 \text{ min})}$  : on peut en conclure que pour la série d'essais à 80°C il existe une augmentation initiale du module Ge(t) jusqu'à  $Ge_{\text{max}}$  correspondant à un temps d'environ 5 minutes.

Selon la Figure 58, la température du mélange devient supérieure à 100°C à partir de 200 secondes environ. Lors de cette période, l'évolution des températures est similaire. On peut ainsi en déduire que la présence ou non d'eau libre sur la silice ne peut pas avoir d'influence sur la désertion lors des 200 premières secondes.

C'est après 5 minutes de mélange qu'une différence dans le comportement du module Ge est observée :

- à 130°C (présence d'eau liée mais pas d'eau libre), il s'agit d'un cas similaire à celui exécuté plus tard pour les mélanges classiques à 50 rpm et 130°C : le module Ge(t) diminue puisque le SBR vient se lier physiquement sur la silice lors du mouvement des agrégats de silice sous l'effet du cisaillement. Le greffage du SBR sur la silice gouverne la chute du module Ge(t) alors que la rupture des agglomérats se caractérise par une augmentation du module Ge(t).
- à 80°C (présence d'eau liée et d'eau libre), il n'y a pas de diminution du Ge(t). A partir du maximum de désertion obtenu aux temps courts ( $\approx 5$  minutes pour cette silice Z1165MP), le module Ge(t) est constant jusqu'aux temps longs de mélangeage. Si le module ne diminue pas, cela signifie qu'il n'y a pas d'évolution du taux d'élastomère lié puisque nous avons précédemment démontré que celui-ci gouverne la chute du module Ge(t) après  $Ge_{\text{max}}$ . Il faut conclure que la hysorption du SBR à la charge n'est pas possible après  $Ge_{\text{max}}$  à cause de la présence d'eau libre au sein de la silice.

Ces dernières informations sur l'effet de l'eau libre apportées par l'intermédiaire de la spectroscopie mécanique en domaine linéaire se doivent d'être confirmées par les mesures de taux d'élastomères liés à la silice, dans la Figure 60.



**Figure 60 : Influence de la température de mélangeage sur l'évolution du %BdR, silice Z1165MP**

Les analyses du %BdR en fonction du temps de mélange (Figure 60) confirment bien l'hypothèse que l'eau libre encore présente pour des mélanges à 80°C tend à réduire la formation d'élastomère lié. L'évolution du %BdR à 130°C correspond à une augmentation du module  $G_e(t)$  suite à la dispersion des charges puis à la hysorption du SBR à la charge déformée d'eau libre.

À partir de la figure précédente, on voit que les évolutions à 80°C ou 130°C des taux d'élastomère lié (%BdR) en fonction du temps de mélangeage sont similaires jusqu'à 5 minutes de mélangeage correspondant au  $G_{e_{max}}$ . Cette première phase correspond à la dispersion par rupture d'agglomérats de la silice. Premièrement, le taux d'élastomère lié augmente car la surface disponible sur la silice augmente lors de la phase de dispersion (rupture des agglomérats en agrégats). Ensuite, le %BdR connaît un palier dès 5 minutes de mélangeage, ce qui indique que la hysorption du SBR à la charge n'augmente plus. Il semble que la présence de l'eau libre en surface forme un obstacle à la hysorption du SBR. Selon les conclusions précédentes, une stabilisation du %BdR est observée après le temps correspondant au module  $G_{e_{max}}$  et cela met en évidence le fait que l'eau libre limite la hysorption du SBR à la silice.

La justification de la présence d'eau liée peut se faire en comparant les résultats obtenus en viscoélasticité linéaire à des températures de 95°C, 105°C et 130°C (Figure 61).

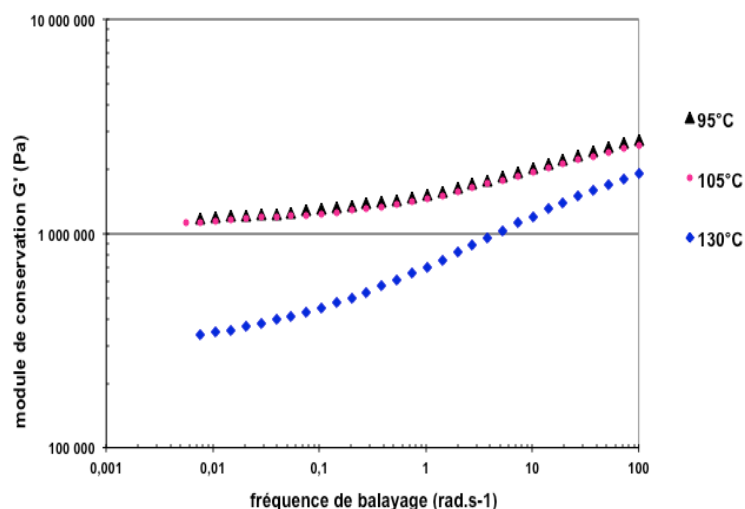


Figure 61 : Mesure du module  $G'$ , influence de la température, Z1165MP

Selon la Figure 61, on observe que les essais réalisés à 95°C et 105°C donnent les mêmes résultats alors qu'ils sont différents de celui réalisés à 130°C. Pour les deux essais à 105°C et 95°C, le changement de viscosité en fonction de la température n'a pas influé sur l'état de dispersion. C'est la présence d'eau libre sur la silice qui modifie significativement les interactions charge - matrice. Dans la littérature [PER 06, DUM 11], on trouve une température d'élimination de l'eau libre à la surface de la silice à partir de 120°C. Pour expliquer la grande différence de propriétés entre 105°C et 130°C, on note que dans ces deux cas la présence d'eau libre adsorbée à la silice est confirmée : cette eau s'évapore entre 105°C et 130°C. L'eau libre réduit considérablement les interactions charge – charge et la température de mélangeage a une influence sur la constitution du réseau de charge.

Des balayages en déformation (Figure 62) sont réalisés sur des échantillons à 4 minutes de mélangeage.

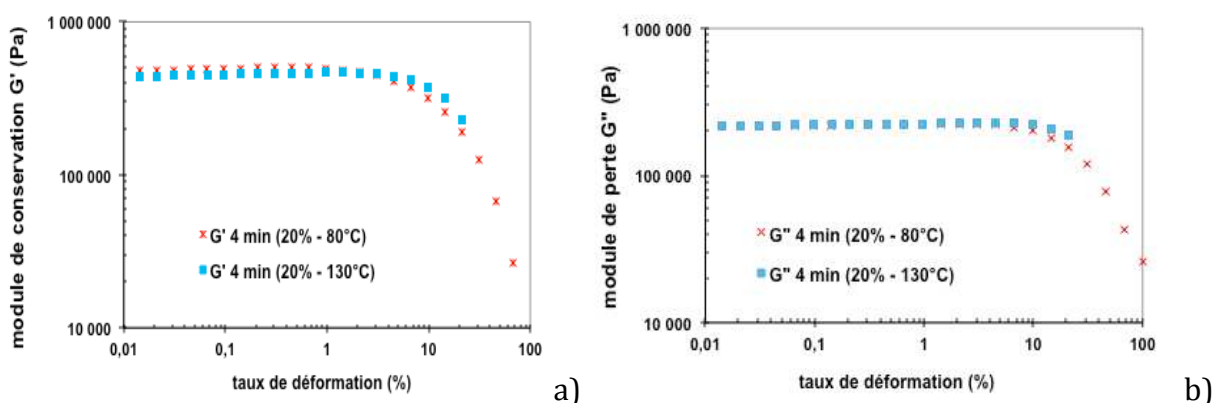


Figure 62 : Mesure des module  $G'$  (a) et  $G''$  (b), influence de la température de mélangeage, Z1165MP

Les graphiques de la Figure 62 ne montrent pas de différence notable en fonction de la température de mélangeage. On remarque enfin que pour les temps de mélange inférieurs à 4 minutes, on visualiserait la bosse caractéristique de la dispersion de la silice sur  $G''$ . Malgré le fait qu'il existe une différence de viscosité du SBR à la charge entre les essais à 80°C et 130°C à cause de la présence ou non de l'eau libre, aucune bosse n'est visible sur le module  $G''$  (Figure 62 b). On en déduit que les phénomènes de désagglomération – réarrangement sont déjà terminés. Par conséquent l'eau libre limite uniquement la viscosité du SBR à la charge et ne modifie pas les surfaces de silices accessibles par le SBR.

En conclusion, l'observation des résultats en fonction de la température de mélangeage (inférieure ou supérieure à la température d'élimination de l'eau libre) conforte notre idée de réduction des interactions charge - matrice du nanocomposite à cause de la non-évaporation de l'eau libre lors des fabrications à 80°C. Cette eau libre en multicouches (3 à 5 couches de  $H_2O$ ) forme une couche en surface de la silice assimilée à un obstacle à la viscosité du SBR. L'eau libre n'a aucune influence sur la taille des agrégats formés lors de la désagglomération selon la Figure 62 puisque les allures des modules à 4 minutes sont les mêmes en rhéologie non linéaire. Une observation en MET serait intéressante afin de confirmer cet aspect. Ainsi, la dispersion de la silice dépend de la température de mélangeage, puisque celle-ci influence la viscosité et la présence ou non d'eau libre. Afin de s'affranchir du problème de viscosité du SBR lié à l'eau libre, les essais seront, dans la suite de notre étude, tous réalisés pour une température de mélange à 130°C.

### 3. Influence du taux de cisaillement sur la dispersion

L'objectif est d'étudier l'influence d'une variation du taux de cisaillement sur la viscosité et la cinétique de dispersion de la silice Z1115MP dans la matrice élastomère de SBR. Le taux de cisaillement est simplement modifié par l'intermédiaire d'un changement du nombre de rotations par minute des rotors dans le mélangeur interne. Tous les mélanges sont réalisés à 30% massique de silice et 130°C. Deux modes de mélangeages sont analysés afin de rendre l'influence du taux de cisaillement lors du mélange :

- Le taux de cisaillement reste constant tout au long du mélangeage. Des séries de mélanges sont réalisées à 25  $r \cdot m$  ( $14.1 \text{ s}^{-1}$ ), 50  $r \cdot m$  ( $28.3 \text{ s}^{-1}$ ) et 80  $r \cdot m$  ( $45.3 \text{ s}^{-1}$ ).

- Une modification du taux de cisaillement à l'artir du tem`s corres`ondant à la fin de la désagglomération associée au module  $Ge_{max}$  : mélange initial à 50 r`m lors de la `hase de désagglomération, `uis a`rès le tem`s associé au  $Ge_{max}$ , changement du taux de cisaillement suite à la modification de la vitesse de rotation des rotors (0 ou 5 ou 25 r`m). Cela corres`ond à l'étude de l'influence du taux de cisaillement sur le taux d'élastomère lié.

Les essais sont réalisés avec la silice Z1115MP `uisque cette silice `ossède un tem`s de désersion assez court ( $t(Ge_{max}) \approx 2$  min) `ar ra`ort à la silice Z1165MP ( $t(Ge_{max}) \approx 5$  min). Cela `ermet d'éviter une tro` forte influence de l'élastomère lié sur la désersion et de s'intéresser au `hénomène de désagglomération aux tem`s courts.

### 3.1 Taux de cisaillement constant lors du mélangeage

Les résultats obtenus en s`ectroscopie mécanique à `artir des relevés du module  $Ge$  sont visualisés en fonction du tem`s de mélangeage ainsi qu'en fonction du nombre de tours des rotors (Figure 63).

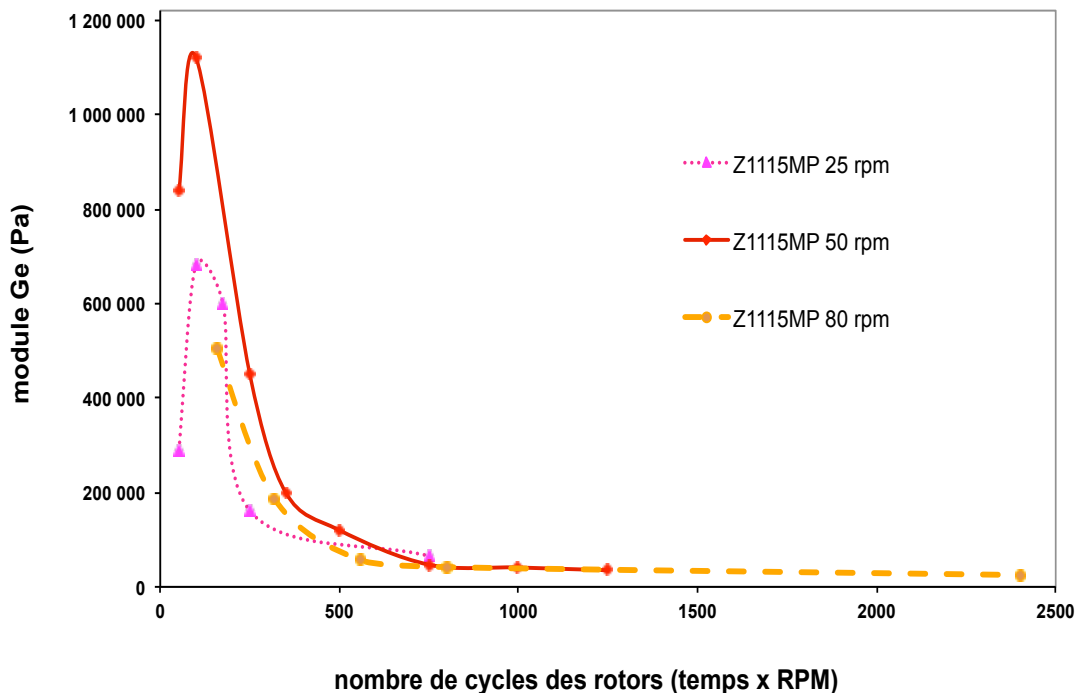


Figure 63 : Evolution du module  $Ge(t)$  à différentes vitesses de rotations, silice Z1115MP



L'allure globale du module  $G_e$  en fonction du temps de mélangeage (Figure 63) reste la même quelque que soit le taux de cisaillement jusqu'on retrouve bien les trois phases décrites précédemment :

- augmentation du module avant  $G_{e_{max}}$ ,
- diminution du module  $G_e$  après  $G_{e_{max}}$ ,
- stabilisation du module  $G_e$  au temps long de mélangeage.

Les différences observées à 25 et 80 rpm, en se référant à la série de la Z1115MP à 50 rpm, résident dans la cinétique de dispersion puisque, si on diminue le taux de cisaillement, le temps nécessaire pour atteindre le palier correspondant aux interactions SBR lié - SBR lié est plus long. On remarque que cette cinétique est en fait gouvernée par le nombre de tours effectués par les rotors dans le mélangeur interne jusqu'une courbe maîtresse est obtenue pour l'évolution du module  $G_e$  en fonction du nombre de tours des rotors. Les différentes valeurs correspondant aux modules  $G_{e_{max}}$  sont répertoriées dans le Tableau 13 :

RPM	Temps de mélange correspondant à $G_{e_{max}}$ (min)	Nombre de tour des rotors correspondant à $G_{e_{max}}$	Valeur $G_{e_{max}}$ (Pa)
80	< 2	≈ 100	-
50	≈ 2	≈ 100	1 150 000
25	≈ 6	≈ 100	700 000

**Tableau 13 : Influence d'une modification du taux de cisaillement sur le module  $G_e(t)$ , 30% silice Z115MP**

Le temps de mélange correspondant à  $G_{e_{max}}$  dépend du nombre de rotations par minute des rotors. Lorsque la vitesse de rotation des rotors décroît, le pic correspondant à  $G_{e_{max}}$  est décalé vers des temps plus longs. Cependant, la position du pic en fonction du nombre de tours des rotors est indépendante du taux de cisaillement. Ainsi, on en déduit que l'évolution du module  $G_e(t)$  dépend du nombre de cycles et non pas du taux de cisaillement.

Il est aussi observé que les valeurs des intensités du module  $G_{e_{max}}$  diffèrent selon le taux de cisaillement utilisé. Connaissant les paramètres influençant le module  $G_e$ , deux hypothèses peuvent expliquer ces différences dans les allures du module  $G_e(t)$ . La première est que l'énergie d'interaction entre agrégats formant le réseau de charge devient plus faible s'il y a

d'avantage d'élastomère lié. La deuxième explication est que la dispersion est de moins bonne qualité, c'est-à-dire que le nombre de contacts entre les agrégats diminuent. L'analyse du taux d'élastomère lié permet de répondre à cette problématique concernant les intensités des  $G_{e_{max}}$  (Figure 64).

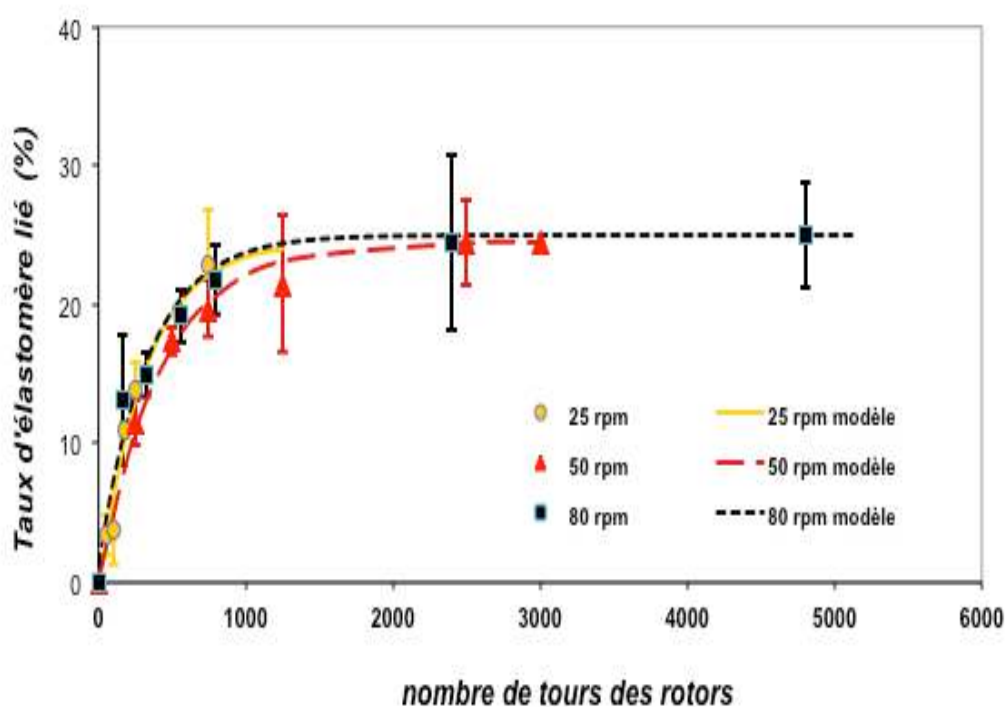


Figure 64 : Mesure de l'évolution de %BdR(t), influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP

En analysant l'évolution du taux d'élastomère lié en fonction du nombre de tours des rotors (Figure 64), il est observé que la croissance de %BdR(t) est indépendante du taux de cisaillement. La hystérésis du SBR à la charge est donc pilotée par l'histoire de l'écoulement lors du mélangeage.

La constante de vitesse  $k$  caractérisant la cinétique de greffage est déterminée pour chacun des taux de cisaillement (Tableau 14), pour 130°C.

SILICE	$k$ (s <sup>-1</sup> )	Taux de cisaillement (s <sup>-1</sup> )
Z1115MP (25 rpm)	0,08	14,1
Z1115MP (50 rpm)	0,10	28,3
Z1115MP (80 rpm)	0,24	45,3

Tableau 14 : Etude de la constante  $k$  en fonction du taux de cisaillement

Il s'avère que le paramètre  $k$ , caractéristique de la cinétique d'adsorption du SBR à la charge, augmente considérablement (de 0,08 à 0,24) si le taux de cisaillement croît de 14,1 à 45,3  $s^{-1}$ . En effet, l'augmentation du taux de cisaillement provoque un accroissement des mouvements (élastomère et charges) au sein du système chargé. Le facteur  $k$  n'est pas simplement une caractéristique de la cinétique d'adsorption en statique (sans évolution de l'état de dispersion). Il dépend aussi du temps de contact charge-charge, gouverné par le taux de cisaillement.

L'évolution de la taille des agrégats obtenue en MET (Figure 65) est étudiée afin mettre en évidence la dépendance de la taille des agrégats et du nombre de contacts interparticulaires, au taux de cisaillement.

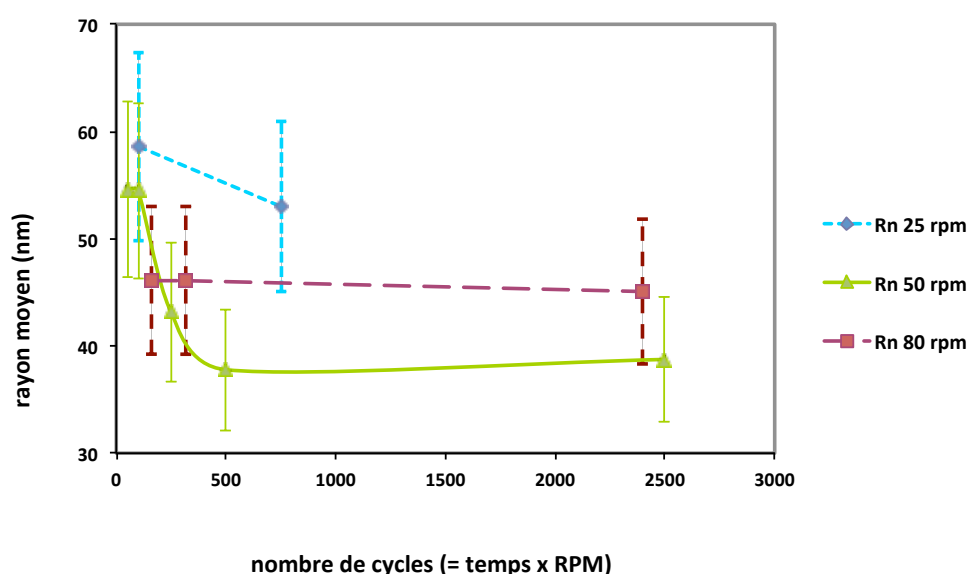


Figure 65 : Mesure du rayon moyen  $R_n$  des agrégats, influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP

Le nombre de contacts entre les agrégats est directement relié à la taille des agrégats puisque si ces derniers sont petits alors leur nombre de contacts est important. Pour les analyses réalisées en MET, on rappelle qu'il n'y a pas de différence significative sur la taille finale des agrégats obtenus entre 50 et 80  $rpm$  puisque pour être significatives, les variations doivent être supérieures à l'incertitude évaluée à 20% de la valeur du point mesuré.

Le rayon moyen en nombre  $R_n$  des agrégats est analysé en fonction du nombre de tours des rotors. Ce  $R_n(t)$  dépend du taux de cisaillement. Plus le taux de cisaillement augmente et plus la taille finale des agrégats ( $R_n \approx 40$  nm) est atteinte rapidement. En effet, à nombre de tour de rotors équivalents, la taille des agrégats est plus faible au début du mélangeage pour les mélanges réalisés à fort taux de cisaillement. Par exemple pour 100 rotations :  $R_n$  vaut 60 nm

à 25 rpm, 52 nm à 50 rpm et 45 nm à 80 rpm. L'adsorption de l'élastomère lié se déroule essentiellement après le module  $G_{max}$  alors que la désagglomération est effective lors des premières minutes du mélange.

En conclusion, la valeur du module  $G_{max}$  varie avec le taux de cisaillement car le  $G_{max}$  dépend du taux d'élastomère lié et de l'état de dispersion. Enfin, l'état et la cinétique de dispersion ainsi que la structure du réseau de charge sont influencés par le taux de cisaillement lors du mélangeage. La cinétique de l'adsorption est beaucoup plus lente que celle de la désagglomération.

### 3.2 Modification du taux de cisaillement après dispersion de la silice

Contrairement au paragraphe précédent où le taux de cisaillement était modifié pour l'ensemble du mélangeage, l'objectif de ce nouveau paragraphe est d'étudier l'impact d'une nouvelle stratégie de mélange (modification du cisaillement) sur le mécanisme de l'adsorption du SBR à la charge (interaction charge – matrice) après  $t_{G_{max}}$ . Trois séries de mélanges sont réalisées à 30% massique de Z1115MP et à 0 ; 5 et 25 rpm après le temps correspondant au  $G_{max}$  de la silice Z1115MP. Ces séries de mélanges sont comparées avec la série référence à 50 rpm avant et après  $G_{max}$ . Sachant que pour la silice Z1115MP, le temps correspondant au  $G_{max}$  est atteint après 2 minutes de mélangeage, le changement des rpm s'effectuera à partir de deux minutes de mélangeage.

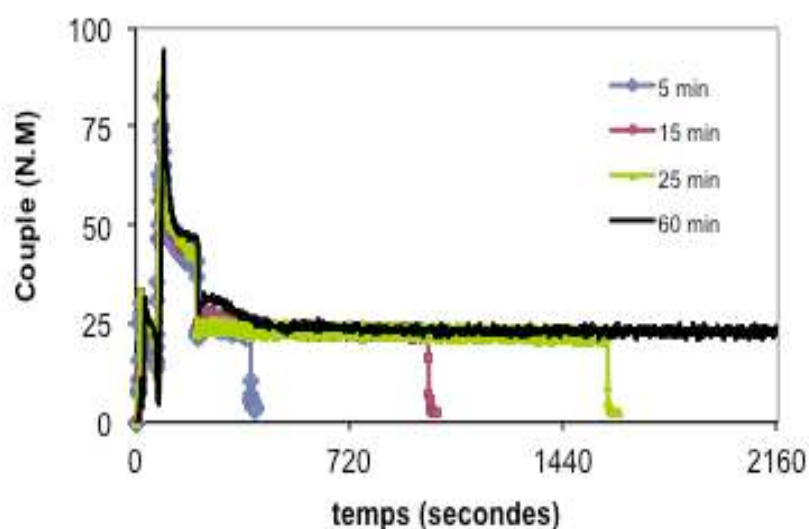


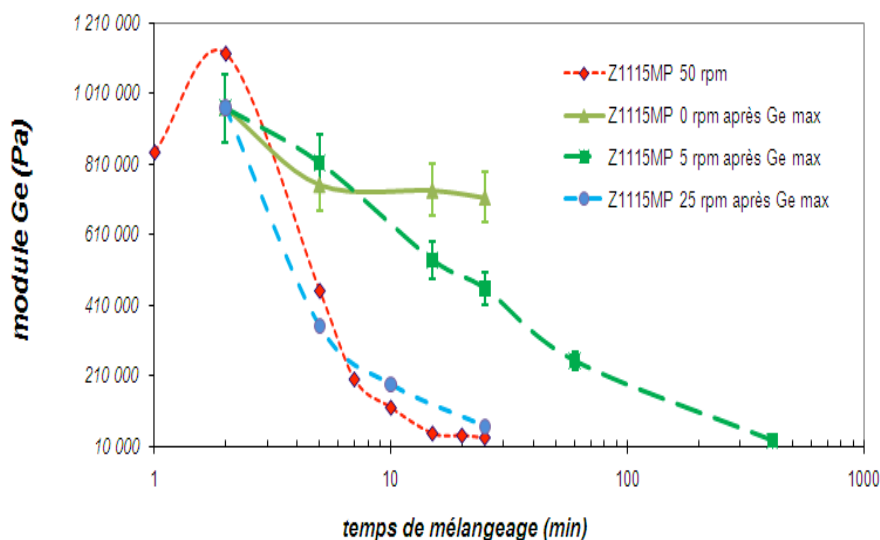
Figure 66 : Suivi des paramètres de mélange : Couple, à 5 rpm après  $G_{max}$ , silice Z1115MP

La Figure 66 montre un relevé des conditions opératoires pour un essai où on fait varier le taux de cisaillement une fois le module  $G_e$  maximum atteint. La Figure 67 (b) permet d'observer les variations du couple, pour plusieurs temps de mélange, pour l'essai réalisé à 5 rpm après  $G_{e_{max}}$ .

Les essais sont toujours réalisés à une température de 130°C. On remarque que le couple chute lors du passage à 5 rpm (après le  $G_{e_{max}}$  à 2 min) puisque le taux de cisaillement diminue fortement à cette occasion : pour un passage de 50 à 5 rpm, le taux de cisaillement varie de 28,3 à 2,83 s<sup>-1</sup>. La valeur du couple atteint rapidement un palier à environ 25 N/m. Une stabilisation du couple de mélangeage est significative de la fin de l'évolution du mélange en terme de dispersion.

Il n'est pas nécessaire de réaliser les analyses en MET puisqu'il a été démontré précédemment que la taille des agrégats, à 50 rpm pour la Z1115MP, n'évolue pas après le temps du module  $G_{e_{max}}$  (Figure 65). Pour ces essais, l'évolution du  $Rn(t)$  des agrégats est strictement la même que celle de la silice Z1115MP mélangée selon le protocole similaire à 50 rpm tout au long du mélangeage.

Les résultats obtenus en spectroscopie mécanique à partir des relevés du module  $G_e$  sont visualisés en fonction du temps de mélangeage dans la Figure 67 (a) ainsi qu'en fonction du nombre de tours des rotors dans la Figure 67 (b).



a)

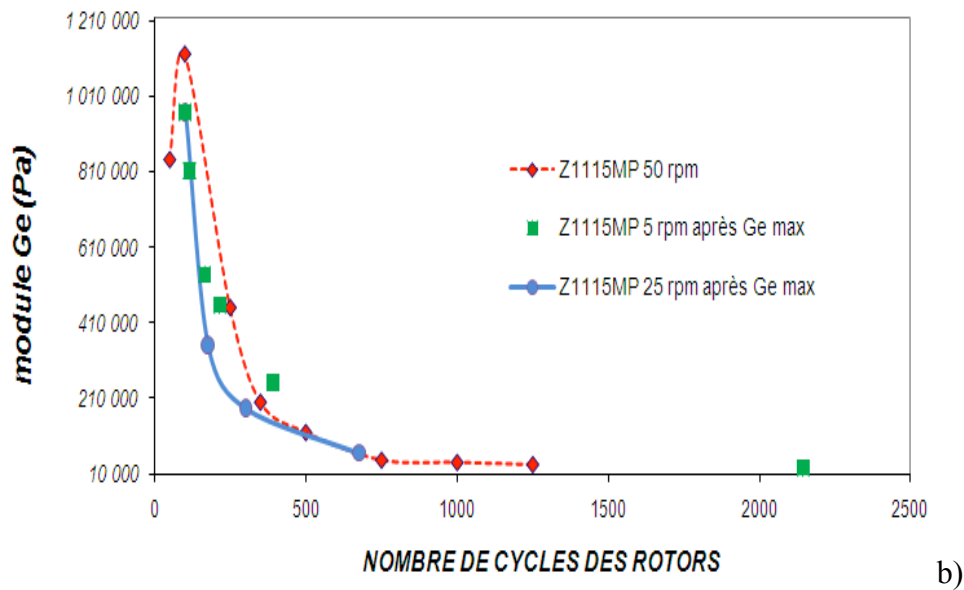


Figure 67 : Mesure des modules  $G_e(t)$  (a) et  $G_e(\text{cycles})$  (b), Z1115MP, influence des rpm après  $G_{e_{\max}}$

L'allure globale du module  $G_e$  en fonction du temps de mélange pour les essais à 25 rpm après  $G_{e_{\max}}$  est comparable à celle correspondant à des taux de cisaillements constants lors du mélange jusqu'à ce qu'on retrouve encore les trois phases décrites précédemment :

- augmentation du module avant  $G_{e_{\max}}$ ,
- chute du module  $G_e$  après  $G_{e_{\max}}$ , pilotée par la viscosité du SBR,
- stabilisation du module  $G_e$  au temps long de mélangeage sur le plateau à 10 000 Pa correspondant aux interactions SBR lié – SBR lié.

En ce qui concerne les essais à 5 rpm, le plateau à 10 000 Pascal est atteint beaucoup plus tardivement puisque pour 1000 tours à 5 rpm (c'est-à-dire 200 minutes de mélangeage) on a un mélange équivalent à celui qui a été réalisé pour 20 minutes de mélangeage à 50 rpm (1000 tours également). Mais est-ce bien une question de temps de mélangeage (donc de cinétique) ou bien alors une question de nombre de tours des rotors ? Il faut étudier l'évolution du module  $G_e$  en fonction du nombre de tour des rotors afin de savoir ce qui pilote la viscosité du SBR, dans le cas d'une modification du taux de cisaillement à partir du temps de mélange correspondant à la fin de la désagglomération (module  $G_{e_{\max}}$ ):

- Soit l'adsorption du SBR à la charge est pilotée par la cinématique de l'écoulement lors du mélangeage, auquel cas il n'y a pas de dépendance du module  $G_e$  au taux de cisaillement, en fonction du nombre de tours des rotors : on retrouve une courbe maîtresse.

- Soit la mise en place de l'élastomère lié à la charge est gouvernée par la pression hydrostatique exercée par le SBR sous cisaillement afin d'imprégner la silice, auquel cas il n'y a pas de courbe maîtresse pour le module  $G_e$  en fonction du nombre de tours des rotors.

En analysant l'évolution du module  $G_e$  en fonction du nombre de tours des rotors dans la Figure 67, il est observé que le module  $G_e$  est indépendant du taux de cisaillement. La cinématique de l'écoulement dilate ainsi la hystérèse du SBR à la charge, alors que le module  $G_e$  est dilaté par cet élastomère lié. Cela peut être confirmé avec la mesure du taux d'élastomère lié au cours du mélange en fonction du nombre de tours des rotors dans la Figure 68.

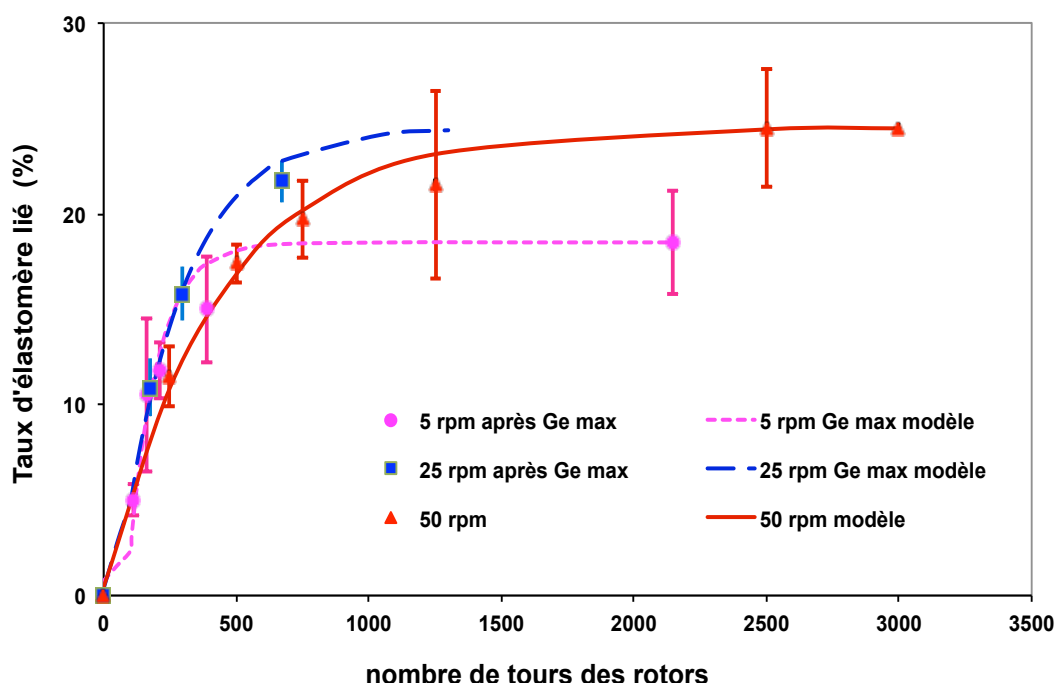


Figure 68 : Mesure du %BdR, modification des rpm après  $G_{e_{max}}$ , silice Z1115MP

En considérant l'incertitude de mesure pour les taux d'élastomère lié, on imagine une courbe maîtresse jusqu'on vient récemment d'affirmer que la hystérèse du SBR est dilatée par la cinématique de l'écoulement. Cependant, l'évolution du taux de caoutchouc lié diffère légèrement dans le cas des essais à 5 rpm après  $G_{e_{max}}$  : le taux d'élastomère lié maximum est plus faible que celui des essais réalisés à des taux de cisaillement plus importants. Cette différence de mesure de taux d'élastomère maximum est expliquée par un léger problème protocolaire lors des mélanges. En effet, le véritable temps correspondant à  $G_{e_{max}}$  pour la silice Z1115MP est légèrement supérieur à 2 minutes de mélange à 50 rpm. Ainsi, en arrêtant

à 2 min de mélangeage, l'état final de dispersion n'est pas totalement atteint. Or, avec une vitesse de rotation de 5 rpm, il n'est pas possible de finir de disperser totalement ces agrégats contrairement au cas à 25 ou 50 rpm. Ainsi, l'état final de dispersion n'est pas le même entre les essais à 5 rpm et ceux à 25 et 50 rpm puisque les agrégats du mélange à 5 rpm sont légèrement plus gros : la surface accessible par l'élastomère lié est donc plus faible, d'où la diminution du %BdR maximum. Si les rpm avaient été réduites à 2 min 30, alors le %BdR maximum aurait été similaire à celui mesuré à 50 ou 25 rpm. En considérant cela, on peut confirmer qu'une courbe maîtresse est encore obtenue, signifiant que l'adsorption du SBR à la surface de la silice est indépendante du taux de cisaillement.

Le taux maximal d'élastomère lié est finalement toujours atteint quelque soit la vitesse de rotation après  $Ge_{max}$ , c'est une question de nombre de tour des rotors. Par contre, si on arrête les rotations après  $Ge_{max}$ , le taux maximal d'élastomère lié ne peut pas être atteint comme le montre la Figure 69.

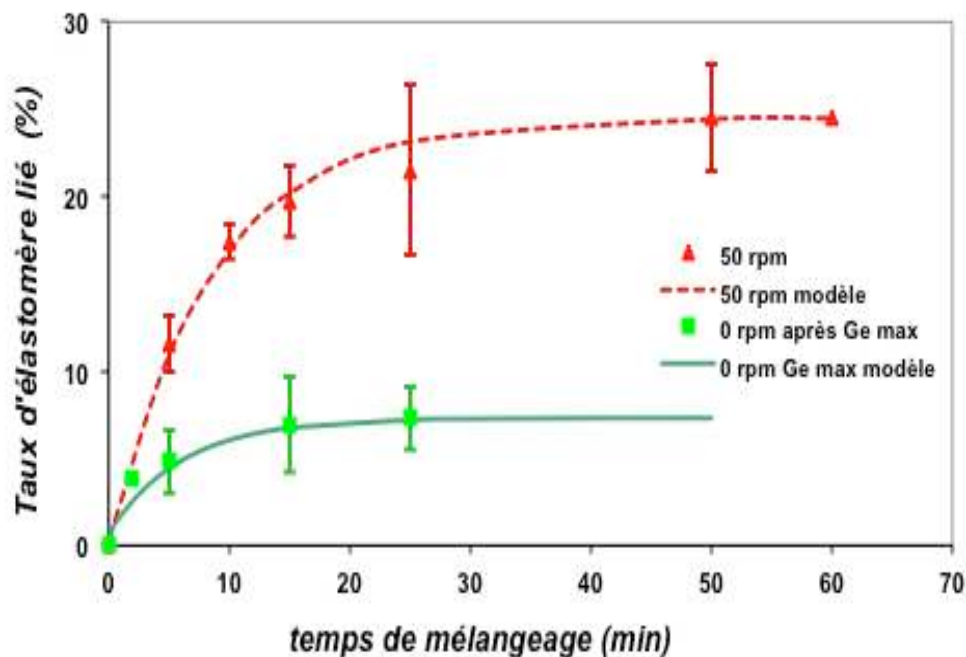


Figure 69 : Mesure du %BdR(t), avec ou sans arrêt des rpm après  $Ge_{max}$ , silice Z1115MP

Ce résultat est concordant avec celui observé en spectroscopie mécanique sur la Figure 70, puisque l'arrêt des rpm après  $Ge_{max}$  correspond bien à une légère adsorption du SBR à la charge.



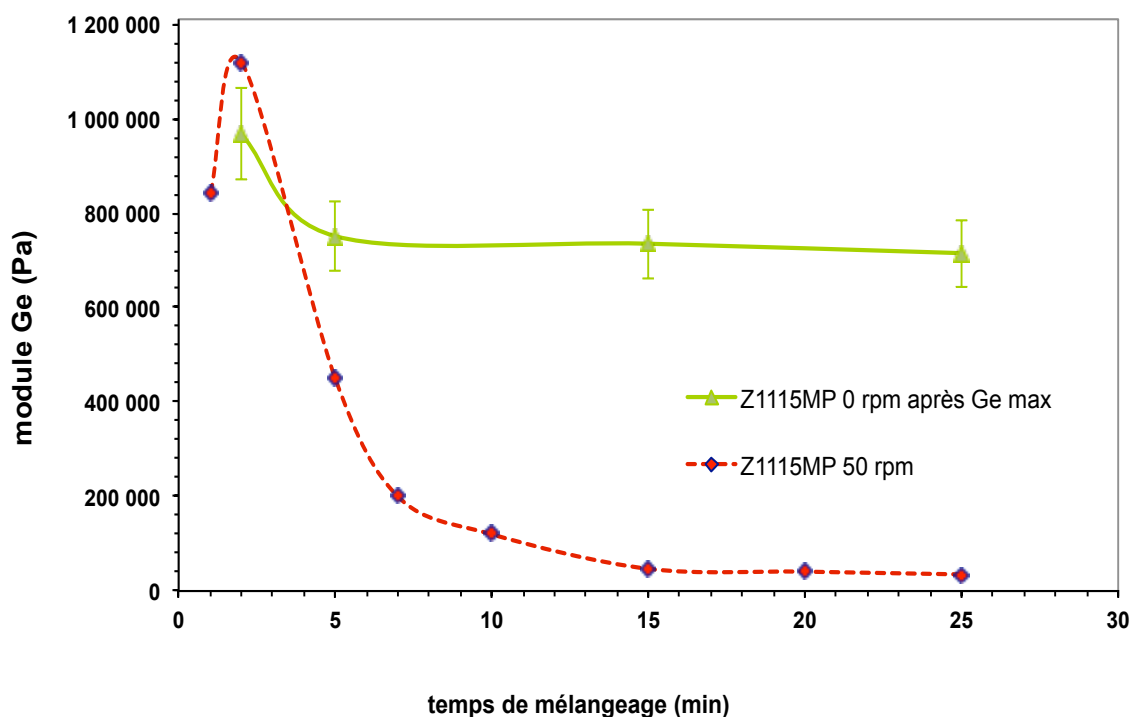


Figure 70 : Mesure du module  $G_e(t)$ , avec ou sans arrêt des rpm après  $G_{e_{max}}$ , silice Z1115MP

Si on arrête totalement les rpm après  $G_{e_{max}}$  tout en laissant le mélange à 130°C, on observe une légère diminution du module  $G_e(t)$  après l'arrêt des rpm. En l'absence de cinématique d'écoulement (pas de rotation des rotors), la diminution de  $G_e(t)$  correspond à la mise en place de l'élastomère lié sur la surface disponible de la silice qui entraîne une diminution de l'énergie d'interaction entre les agrégats puisque le nombre de contacts entre les agrégats formant le réseau de charge ne varie pas en l'absence de cisaillement. Cette idée est confirmée dans le graphique de la Figure 69 puisque en étudiant la courbe représentant l'évolution du taux d'élastomère lié pour le « 0 rpm après  $G_{e_{max}}$  », alors il est observé une légère augmentation de ce taux de caoutchouc lié après l'arrêt des rpm à 2 minutes. Le malaxage après le temps associé au module  $G_{e_{max}}$  permet des réarrangements et des glissements des agrégats les uns par rapport aux autres sous l'effet de la cinématique de l'écoulement. En l'absence de cisaillement après  $G_{e_{max}}$ , c'est la diffusion brownienne des macromolécules de SBR qui permet leur contribution à la charge.

En conclusion, l'adsorption de SBR à la charge est un phénomène assez lent qui profite de la cinétique de rupture des agglomérats avant le module  $G_{e_{max}}$ . Une grande majorité de l'élastomère lié à la charge s'adsorbe après le  $G_{e_{max}}$  dans le cas de la silice Z1115MP.

#### 4. Influence de l'élastomère lié sur la dispersion

Précédemment, nous avons observé une croissance du taux d'élastomère lié après  $Ge_{max}$  malgré l'arrêt total du mélangeage (cf. série sur 0 rpm après  $Ge_{max}$ ). S'agissant sur la constatation que la croissance de l'interphase est un phénomène assez long par rapport à la désagglomération, il est envisagé d'étudier des mélanges ayant connu une pause dans le mélangeage avant le  $Ge_{max}$ . Le principe de ces essais est donc de créer volontairement l'interphase de caoutchouc lié lors de la phase de désagglomération de la silice afin d'étudier les conséquences de celui-ci sur la cinétique et les mécanismes de dispersion. La thysorption du SBR à la charge est un processus lent autorisé par la pause.

Pour cela nous avons travaillé avec la silice Z1165MP puisque c'est la silice qui disperse du temps le plus long pour atteindre son  $Ge_{max}$  (entre 5 et 7 minutes si on se réfère à la Figure 50). Cela laisse une large marge de temps pour étudier l'effet d'une pause dans le mélangeage intervenant avant le  $Ge_{max}$ . Les séries de mélanges sont réalisées à 30% massique de silice Z1165MP, selon le protocole classique, mais avec une pause de la rotation des rotors à 1 minute ou 3 minutes de mélangeage. Le graphique de la Figure 71 montre quel est le protocole réalisé lors d'un arrêt après 3 minutes de mélange.

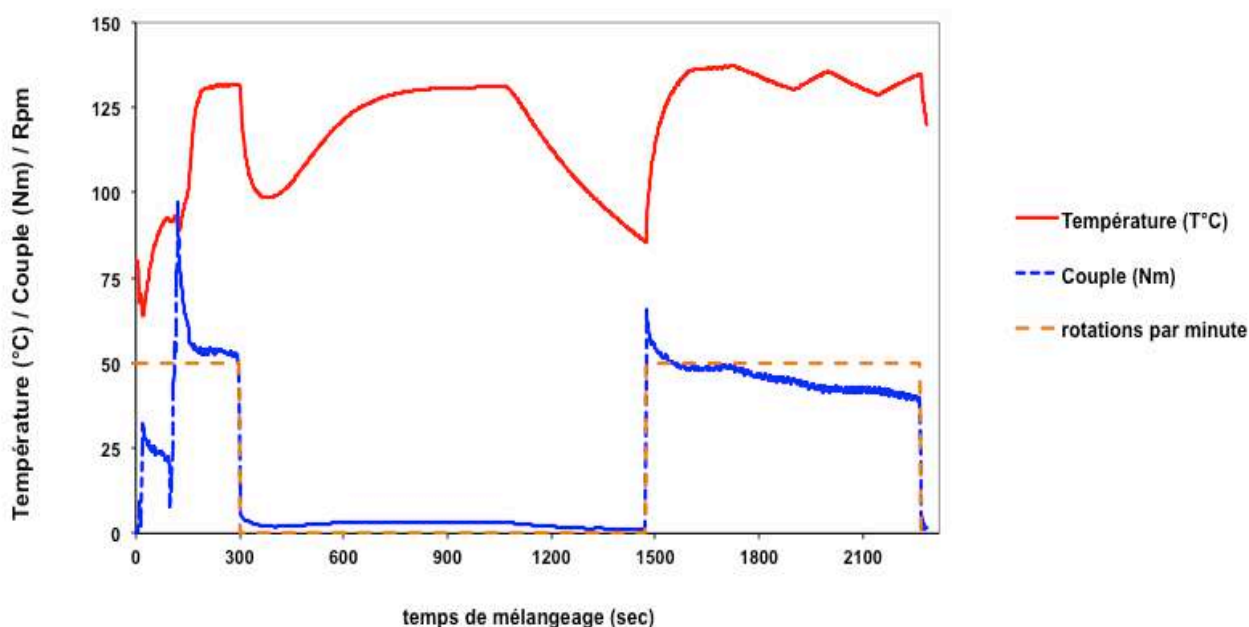


Figure 71 : Suivi du mélangeage (T°C, couple, rpm), arrêt des rpm à 3 min, silice Z1165MP

À partir des graphiques de la Figure 71, il est important de préciser que lors de l'arrêt des rpm le temps de mélangeage n'est plus décompté : ce dernier correspond au temps de

malaxage et non pas au temps total incluant la pause. C'est lors de la reprise du mélangeage (reprise à 50 rpm, 1200 secondes après le début de la pause) que le temps de mélangeage effectif reprend. En l'absence de cisaillement lors de l'arrêt des rotations, il n'y a pas d'auto-échauffement permettant au mélange d'atteindre la température de 130°C. Ainsi la température de cuve est fixée à 130°C lors de la pause. Avant la reprise du mélangeage, la température de cuve doit être préalablement refroidie à 80°C pour retrouver les conditions habituelles de mélangeage (auto-échauffement jusqu'à 130°C). Les deux séries de mélangeage réalisées sont les suivantes :

- 30% massique, 130°C, 50 rpm (arrêt des rpm à 1 min) : 1 – 4 – 7 – 15 – 40 min
- 30% massique, 130°C, 50 rpm (arrêt des rpm à 3 min) : 3 – 5 – 7 – 15 – 40 min

La pause dans le mélangeage est longue (~ 1200 secondes) selon la Figure 71 puisqu'on souhaite obtenir la meilleure adsorption possible du SBR à la charge en l'absence de cisaillement lors de l'arrêt du malaxage. Nous laissons un temps minimum de trois minutes à 130°C à 0 rpm afin que le SBR s'adsorbe à la surface disponible de la silice.

Les résultats sont comparés avec ceux obtenus pour la série « classique » de mélange de la Z1165MP précédemment étudiée :

- 30% massique, 130°C, 50 rpm : 1 – 2 – 5 – 7 – 10 – 13 – 15 – 20 – 25 – 50 min

Contrairement au paragraphe précédent sur les changements de rpm, il n'est pas nécessaire d'étudier les résultats en fonction du nombre de tours des rotors puisque les rotations par minute sont fixées à 50 rpm. Les résultats obtenus par l'intermédiaire des descripteurs de dispersion sont donnés en fonction du temps effectif de mélangeage : la pause dans le mélangeage est soustraite au temps réelle totale de l'essai (cf. Figure 71).

L'analyse MET apporte une première indication sur l'état et les mécanismes de dispersion. La Figure 72 donne les évolutions des tailles des agrégats pour la Z1165MP avec ou sans pause dans le mélangeage en fonction du temps effectif de mélange, c'est-à-dire pour un même nombre de tours des rotors.

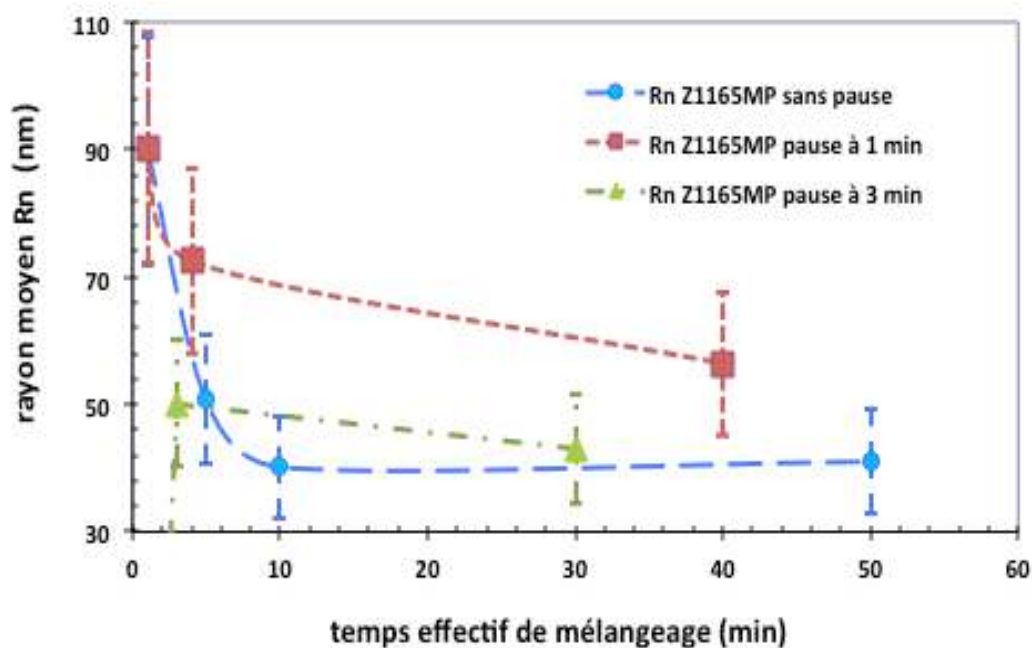


Figure 72 : Mesure du rayon moyen  $R_n(t)$ , arrêt des rpm à 1 ou 3 minutes, silice Z1165MP

La différence de taille est significative : puisque, à 4 minutes de mélange effectif, le rayon moyen  $R_n$  des agrégats est de 70 nm environ, dans le cas où il y a eu la pause à 1 minute, alors que le  $R_n$  vaut 55 nm pour un mélange de la Z1165MP sans pause. Il semble donc qu'une pause à 1 minute dans le mélangeage soit un frein à la cinétique de réduction de taille des agrégats, alors qu'une pause à 3 minutes ne l'est pas. De plus, pour des temps inférieurs à 10 minutes, la taille des agrégats des nanocomposites est supérieure à celle des mélanges réalisés sans pause : la cinétique de réduction de taille des agrégats est plus lente dans le cas où le mélange a subi une pause à 1 minute de mélange.

De plus, il y a une importance de l'instant où la pause est réalisée. En règle générale, si la pause dans le mélangeage a lieu tôt lors de la destruction des agglomérats en agrégats alors la cinétique de réduction de taille des agrégats est diminuée par rapport à celle d'un essai sans pause. Grâce à la connaissance des mécanismes de dissolution du SBR sur la silice, on peut conclure que l'obstacle à la dispersion est l'interface créée par l'élastomère lié lors de la pause.

L'outil rhéologique puis les mesures du taux d'élastomère lié sont utilisées pour comprendre d'avantage les phénomènes mis en jeu lors d'une pause à 1 ou 3 minutes dans l'étude de la rupture des agglomérats.

Les résultats obtenus en spectroscopie mécanique linéaire sont représentés ci après dans la Figure 73 par l'intermédiaire de l'évolution du module  $G_e$  en fonction du temps effectif de mélange.

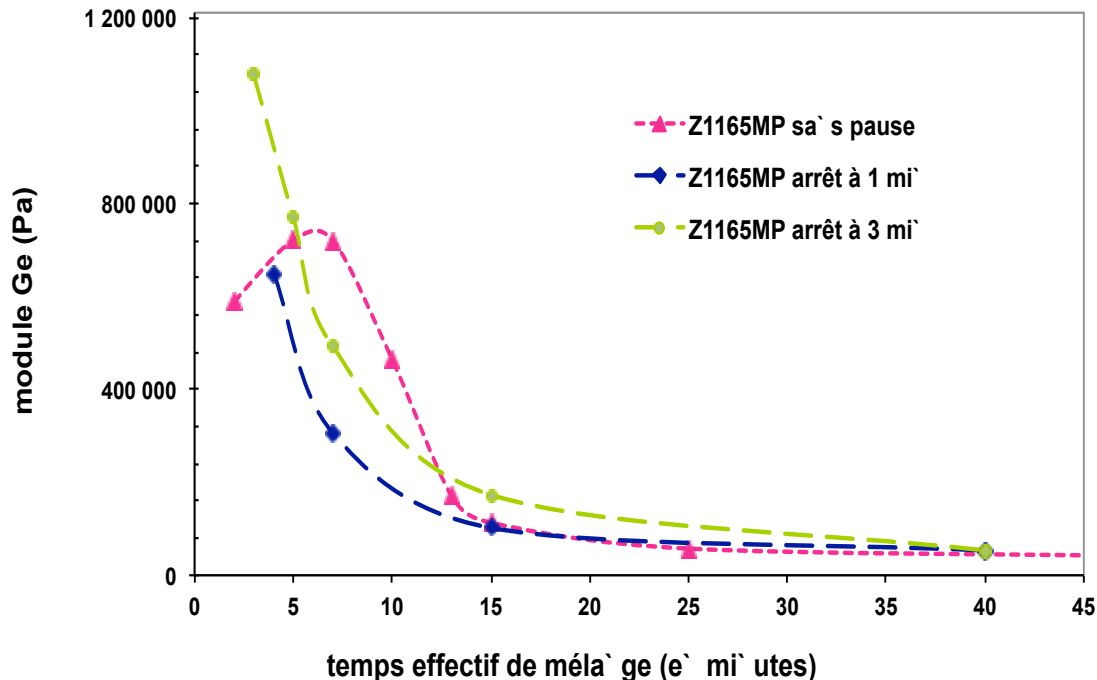


Figure 73 : Mesure du module  $G_e(t)$ , arrêt des rpm à 1 ou 3 minutes, silice Z1165MP

La Figure 73 montre que si la pause dans le mélangeage intervient à 1 ou 3 minutes, alors une croissance de l'interface de caoutchouc lié autour de la silice est favorisée. En effet, pour les temps courts de mélanges, le module  $G_e(t)$  est inférieur à celui observé dans le cas du mélange sans pause. Avant le module  $G_{e,max}$ , ces stratégies de mélanges avec une pause dans le mélangeage impliquent aussi une diminution de la cinétique de désagglomération à cause de la création de caoutchouc lié. L'effet d'une pause à 1 minute diminue davantage le module  $G_e(t)$  que dans le cas d'une pause à 3 minutes : le scénario de dispersion doit être davantage modifié lors d'une pause à 1 minute. A 3 minutes la dissolution de l'élastomère lié diminue moins le module  $G_e(t)$  qu'une pause à 1 minute car la désagglomération de la silice est quasiment terminée à 3 minutes. Par conséquent, l'effet de la dissolution du SBR sur le scénario de la dispersion lors de la pause à 3 minutes est moins marqué que celui à 1 minute.

Dans le cas de l'arrêt à 3 minutes, le nombre de contacts entre agrégats est proche de celui du mélange sans pause mais supérieur à celui du mélange avec arrêt à 1 minute, selon les

mesures en MET (Figure 72). Les mesures du taux d'élastomère lié sont réalisées et représentées dans les graphiques de la Figure 74 (a et b).

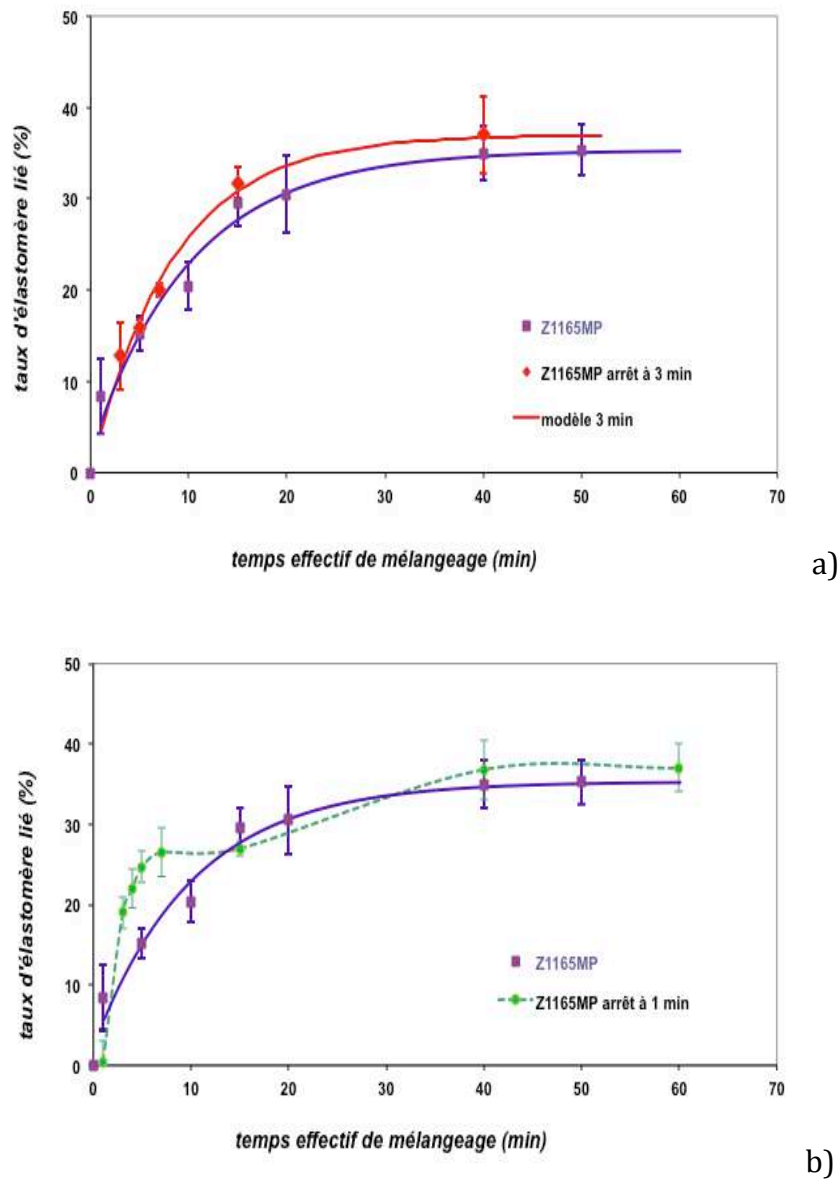


Figure 74 : Mesure du %BdR(t), arrêt des rpm à 1 (a) ou 3 minutes (b), silice Z1165MP

Il est observé une nette différence des évolutions du taux d'élastomère lié entre les mélanges réalisés simplement ou ceux avec une pause à 1 minute (Figure 74 b). Pour une durée de mélange inférieure à 10 minutes, le taux d'élastomère lié est largement supérieur à celui de la Z1165MP sans pause. Le SBR s'adsorbe sur les agrégats de silice qui n'ont pas encore atteint leur taille finale afin de former l'interface lors de la pause, diminuant ainsi la cinétique de réduction de taille des agrégats. Malgré la reprise du cisaillement, le taux d'élastomère lié est stable entre 7 et 15 minutes de mélanges jusqu'à ce que les cinétiques de désagglomération et de

réduction de taille sont diminuées par la présence de caoutchouc lié. À partir de 15 minutes, la deuxième augmentation du taux d'élastomère lié est observée suite à la nouvelle augmentation de la surface accessible en silice par le SBR, suite à la réduction de taille des agrégats. Il existe un décalage entre la désagglomération et les variations du taux d'élastomère lié : la hysorption est un processus plus lent que celui de la désagglomération (cf. chapitre 3 - 3.1).

La Figure 74 a) montre qu'avec ou sans l'arrêt du malaxage à 3 minutes, les mesures du taux d'élastomère lié sont les mêmes. Dans ce cas, le SBR s'adsorbe sur de la silice dans un état proche de la désagglomération finale, c'est à dire que les agrégats sont quasiment tous à leur taille finale. Ainsi, presque toute la surface disponible pour l'adsorption à la surface de la silice peut être accessible par du SBR. À la reprise du mélangeage, l'interface est donc peu modifiée. Après la pause à 3 minutes, l'élastomère lié est conséquent et la taille des agrégats légèrement supérieure à celle des mélanges similaires. Ce scénario limite ainsi la deuxième réduction de taille des agrégats, à l'inverse du scénario présenté pour 1 minute. Les agrégats ont donc d'avantage de difficulté à se rompre après la pause à 3 minutes par rapport à ceux des mélanges avec pause à 1 minute.

Les analyses spectroscopiques réalisées dans le domaine non-linéaire lors de balayages en déformation, pour les mélanges ayant subis ou non une pause dans le mélangeage, sont les mêmes. Ces données sur le module de perte  $G''$  viennent confirmer le fait que la cinétique de hysorption est plus lente que la cinétique de désagglomération.

En résumé, on conclut que la hysorption de caoutchouc à la silice lors du mélangeage a une influence primordiale sur l'aptitude (cinétique) de la charge à se désagglomérer. Au début du mélange (avant le  $G_{max}$ ), il y a compétition entre la désagglomération de la silice (augmentation du nombre de contacts entre les agrégats) et la hysorption de SBR sur la silice. Il faut bloquer la désagglomération par l'intermédiaire d'une pause dans le mélangeage pour permettre à l'interface de se former totalement. Une croissance trop rapide du taux de caoutchouc lié lors du mélangeage est un frein au mécanisme de désagglomération, cela coûte d'avantage d'énergie au système pour obtenir le même mélange (sans pause). La cinétique de désagglomération de la silice, dans le cas d'une pause à 1 minute, est réduite par la présence d'élastomère lié. Enfin, la pause à 3 minutes a peu d'effets sur la cinétique de désagglomération ; par contre elle a un impact sur la taille finale des agrégats en l'augmentant. C'est à l'occasion du chapitre 4 que l'effet des pauses sur le mélangeage sera

étudié par rapport à l'efficacité de la dispersion en terme force du réseau de charge. Le taux d'élastomère lié a un rôle crucial lors de l'acte global de mélangeage jusqu'il influe directement la cinétique et les mécanismes de dispersion.

## 5. Influence des propriétés physico-chimiques des silices sur la dispersion

Nous étudions le rôle des propriétés physico-chimiques des silices sur la dispersion à partir des deux silices industrielles ZEOSIL puis des silices non-industrielles. La différence principale entre ces silices est leur différence de surface spécifique ( $m^2/g$ ) mais aussi leur nombre de groupements silanols en surface de la silice. Tous les mélanges sont réalisés à  $130^\circ C$  de température de mélangeage, 50 rpm et 30% massique de silice selon le protocole habituel établi lors du chapitre 2. Nous cherchons à déterminer la sensibilité de nos descripteurs mis en place et à savoir s'ils peuvent discriminer les différentes silices. Le détail de l'effet des propriétés physico-chimiques sera présenté à l'occasion du chapitre 4

Les données relatives à la fabrication des nanocomposites à partir de silices industrielles du type ZEOSIL sont disponibles, dans la Figure 75, à plusieurs temps de mélange. Ainsi les couples mesurés lors du mélangeage ainsi que la température peuvent être analysés afin d'étudier l'impact du type de silice sur le mélangeage.

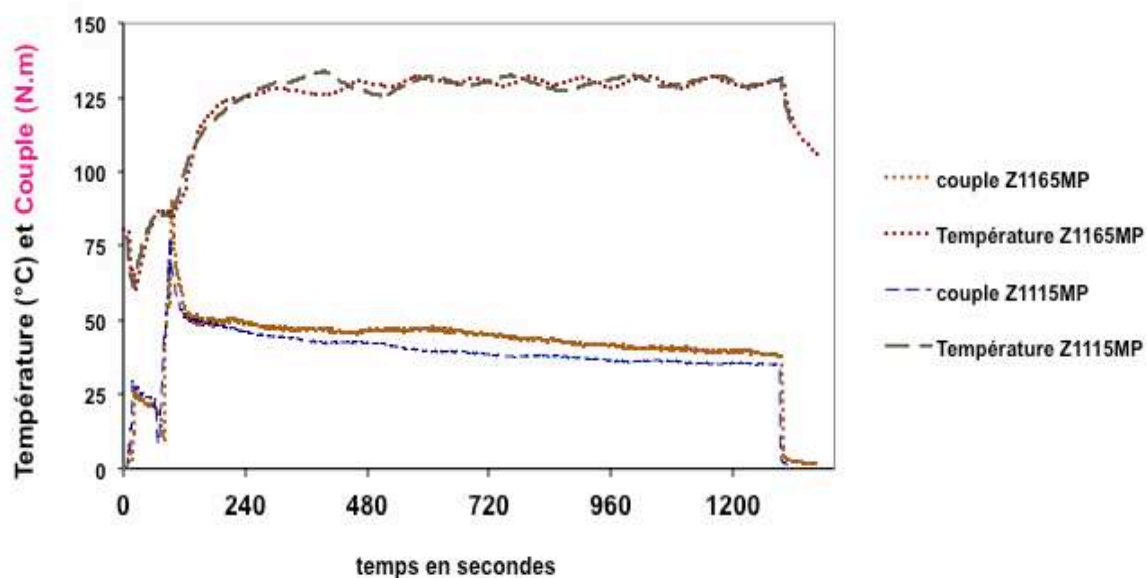


Figure 75 : Suivi des paramètres de mélangeage (T°C, couple, rpm), silice Z1165MP ou Z1115MP



La silice Z1115MP présente un couple qui diminue légèrement plus rapidement que celui de la Z1165MP. De même, il est observé que l'auto-échauffement de la Z1115MP est rigoureusement le même que celui évoqué par la Z1165MP. Une différence de viscosité ne peut pas être envisagée pour expliquer les différences de mesures des couples entre les deux silices car les températures sont équivalentes. La diminution du couple est instantanée (elle s'observe dès la première minute de mélangeage) pour les deux silices industrielles, signifiant que la désagglomération est très rapide. Clairement, on peut assimiler la chute du couple à la désagglomération puis à la réduction de la taille des agrégats et à la hysorption du SBR.

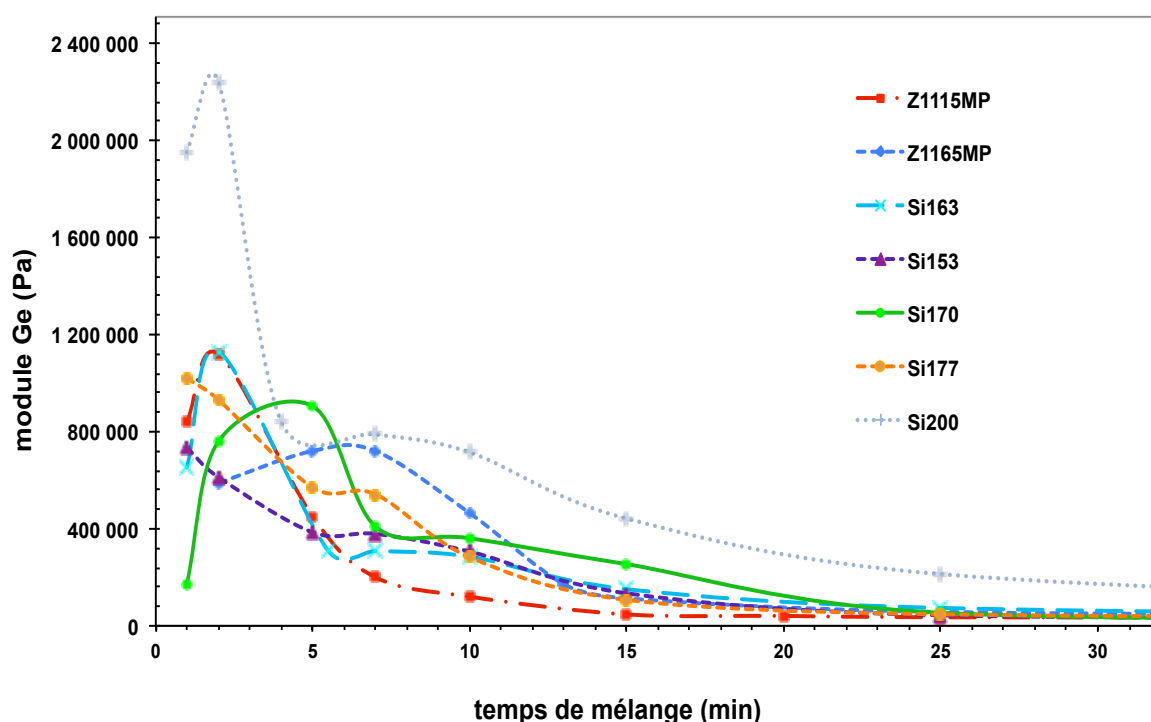


Figure 76 : Mesure des modules  $G_e(t)$  pour chacune des silices de l'étude.

Les variations du module  $G_e$  en fonction du temps de mélangeage sont relevées pour chacune des séries de mélanges dans la Figure 76. Pour les deux silices industrielles, le module croît puis diminue. De la même manière, le module  $G_e$  n'augmente que durant les deux premières minutes de mélangeage dans le cas de la Z1115MP alors qu'il augmente durant les 5 premières minutes dans le cas de la Z1165MP. Le maximum de désorption de la Z1115MP est donc proche de 2 minutes de mélangeage alors que le maximum de désorption de la silice Z1165MP est voisin de 5 minutes. À près 5 minutes de mélangeage, lorsque la désorption est terminée pour les deux silices, les modules  $G_e(t)$  diminuent fortement : adsorption du SBR lié sur la surface de silice encore désorbable. Le module de la silice Z1115MP diminue pour un

temps de mélange inférieur à celui de la Z1165MP car la phase de désagglomération de cette silice est beaucoup plus courte (2 minutes) que celle de la silice Z1165MP (5 minutes). Après la phase de désagglomération, le module  $G'$  de la silice Z1115MP reste inférieur à celui de la silice Z1165MP. L'observation de l'allure des modules  $G'(t)$  de la Figure 76 indique que la cinétique de désagglomération de la Z1165MP est environ deux fois plus lente que celle de la Z1115MP.

Le graphique de la Figure 76 montre des évolutions différentes du module  $G'$  pour chacune des silices. Ces modifications sont reliées aux différents scénarios de désagglomération. Les silices non industrielles montrent une variation du module  $G'$  similaire à celle observée pour les silices industrielles aux temps courts de mélangeage. La différence entre les silices industrielles et les silices pilotes intervient dans l'observation d'un plateau secondaire (Figure 76) correspondant à une stabilisation du module  $G'(t)$  entre 5 et 10 minutes de mélangeage. Ce plateau correspond à un équilibre entre l'augmentation du nombre de contacts causée par une réorganisation du réseau de charge ou une désagglomération secondaire et la diminution de l'énergie d'interaction entre les agrégats due à l'adsorption du SBR sur la silice. Nous réviserons ce phénomène plus loin dans le chapitre.

Les deux familles de silices (industrielles ou pilotes) diffèrent par leurs types et leurs mécanismes de désagglomération avant 15 minutes de mélange. Après 25 minutes, le module  $G'(t)$  tend vers une valeur constante quelque soit la silice, c'est à dire que les interactions dans le réseau de charge sont équivalentes quel que soit la silice utilisée. En règle générale, plus le  $G'$  correspond au module  $G'_{\max}$  est tardif et plus la cinétique de désagglomération est lente.

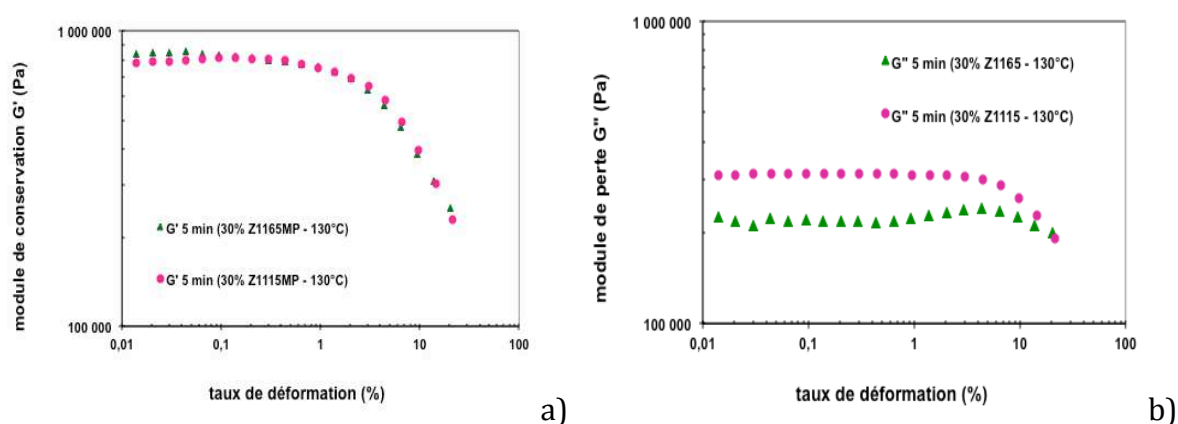


Figure 77 : Mesure des modules  $G'$  (a) et  $G''$  (b), balayage en déformation, silice Z1115MP ou Z1165MP

L'analyse en rhéologie non linéaire lors de balayage en déformation (Figure 77) va confirmer l'idée d'une cinétique de désagglomération plus forte dans le cas de la Z1115MP, comme le montre le graphique b) de la Figure 77.

A partir de la Figure 77, il est observé (à 5 minutes) que le module  $G''$  de la silice Z1115MP est constant pour les faibles taux de déformations alors qu'il ne l'est pas pour la Z1165MP. Cela signifie que la silice Z1115MP ne présente pas de désagglomération / réarrangements de la silice à 5 minutes de mélange, contrairement à la silice Z1165MP. Par conséquent, pour 5 minutes de mélange, la désersion de la Z1165MP n'est pas encore terminée alors que l'état de désersion final est déjà atteint pour la Z1115MP. Une nouvelle fois, cela confirme bien la différence entre les cinétiques de désersion des silices industrielles. Néanmoins, la mesure de l'effet Payne sur le module  $G'$  ne nous apporte aucune information jusqu'il n'y a aucune différence de comportement entre les deux silices dans la chute du module de conservation  $G'$ .

Le cas de la désersion secondaire, pour les silices non industrielles, est caractérisé via l'outil rhéologique (linéaire et non linéaire) pour le cas de la silice non-industrielle (la Si200), à 30% massique dans les conditions de mélanges habituelles ( $130^{\circ}\text{C} - 50 \text{ rpm}$ ). La Figure 78 montre l'évolution détaillée du module  $G_e(t)$ .

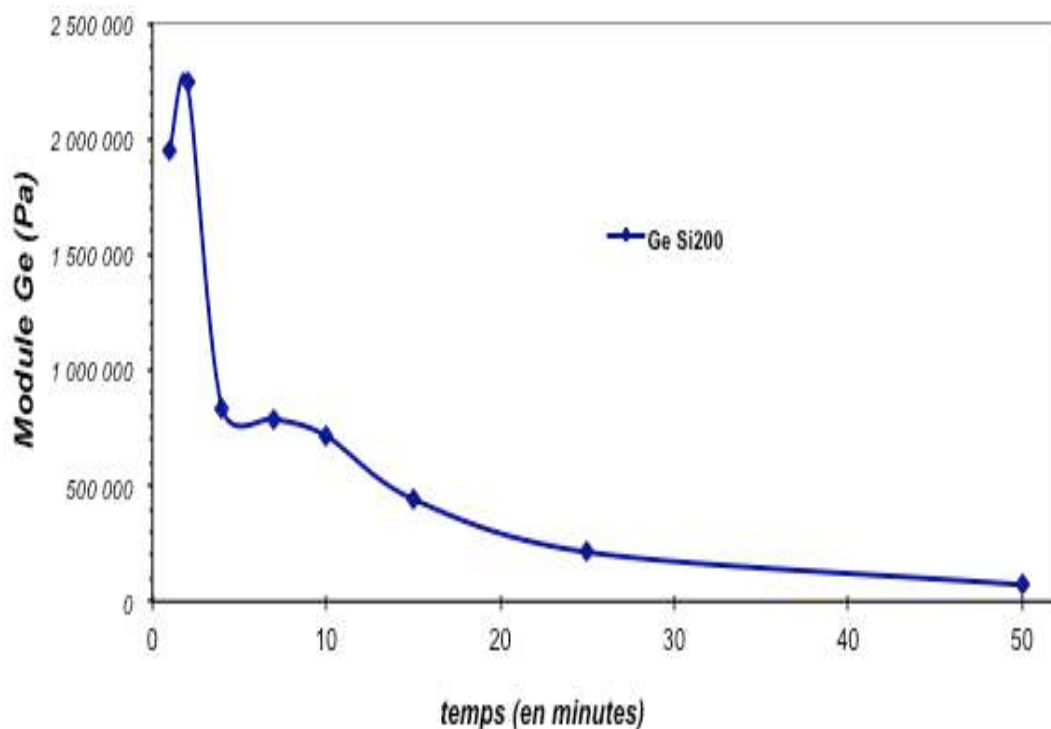


Figure 78 : Mesure du module  $G_e(t)$ , silice Si200

La Figure 79 représente les évolutions du module de perte  $G''$  pour plusieurs temps de mélange, obtenus par des balayages en déformation.

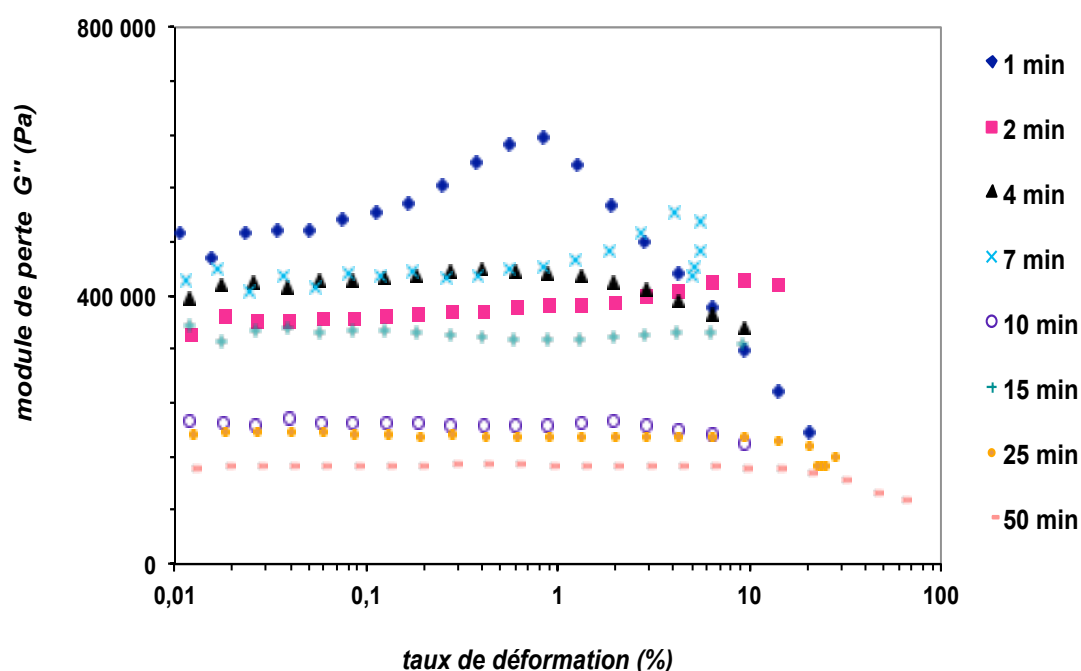


Figure 79 : Mesure des modules  $G''$  au cours du mélange, balayage en déformation, Si200

Dans le cas de cette silice Si200, il est observé (Figure 78) sur le module  $G'(t)$  deux zones caractéristiques d'une phase de ruïture des agglomérats : entre 1 et 2 minutes puis entre 7 et 10 minutes. On a précédemment démontré à l'aide des analyses en MET que les bosses sur le module de perte  $G''$ , à faibles déformations, étaient associées à la ruïture des agglomérats. L'analyse des modules de pertes  $G''$  en fonction de la déformation (Figure 79) confirme bien la présence de bosses associées à la ruïture d'agglomérats pour 1-2 minutes et 7 minutes de mélange. La dispersion secondaire est ainsi confirmée via la corrélation entre l'analyse du module  $G'(t)$  et les bosses sur le module  $G''$ .

Une évolution de l'état de dispersion est observée au cours du temps de mélange. Les variations du taux de caoutchouc lié en fonction du temps de mélange sont représentées dans la Figure 80.

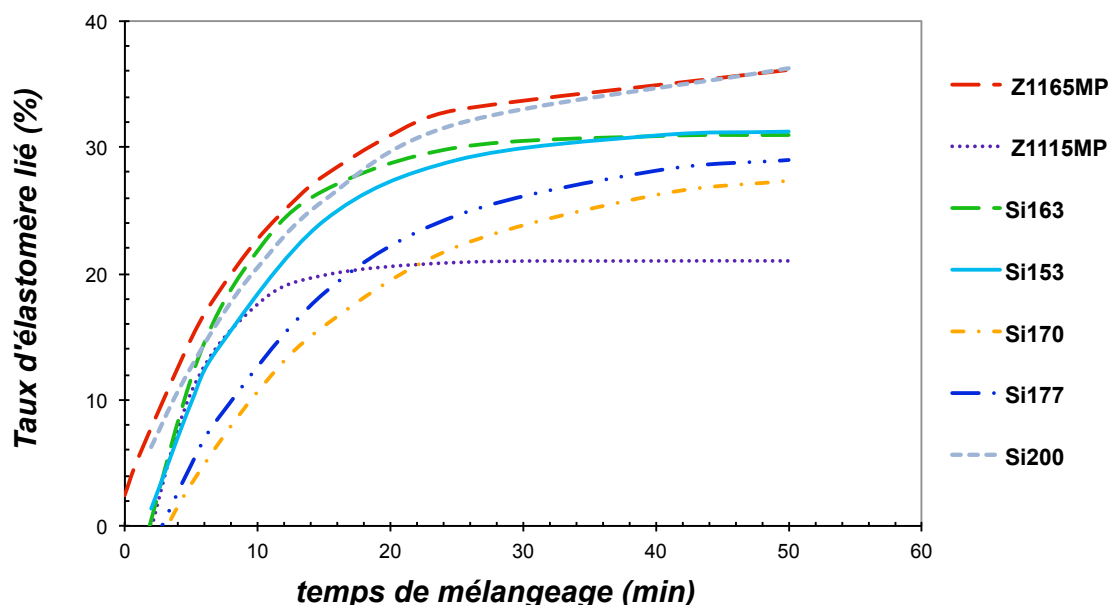


Figure 80 : Mesure du %BdR(t) pour chacune des silices de l'étude

Les évolutions des taux d'élastomère lié en fonction du temps de mélangeage montrent de nettes différences selon la silice utilisée. C'est la compétition entre les interactions charge – matrice et charge – charge qui gouverne la formation du taux d'élastomère lié [LEB 01]. On observe que certaines silices ont un fort taux d'élastomère lié maximum (35% environ pour la Z1165MP) alors que pour d'autres il est nettement plus faible (20% environ pour la Z1115MP). Cette différence provient de l'aptitude de la charge à se disperser et à se lier avec du caoutchouc. La surface spécifique joue aussi un rôle très important dans la création de caoutchouc lié puisque la surface accessible influence directement le taux d'élastomère lié. L'évolution du taux de caoutchouc lié aux temps courts de mélangeage caractérise la façon dont la silice va se disperser (rupture ou érosion). Une augmentation rapide du %BdR(t) aux temps courts (cas de la Z1165MP) signifie une rupture en gros fragments alors que l'érosion (cas de la Z1115MP) se traduit par une augmentation plus tardive du %BdR(t) puisque la silice se désintègre plus tardivement. La surface de silice accessible par le SBR, résultant de la compétition entre les interactions charge-charge ou charge-matrice, gouverne l'évolution du taux d'élastomère lié.

Concernant les silices industrielles, il est observé que le début de la stabilisation du taux d'élastomère lié à son maximum est à 15 minutes de mélangeage pour chacune des silices. Les temps de saturation en SBR lié des silices Z1115MP et Z1165MP sont similaires (15

minutes). Par contre, la mesure du taux de SBR lié ra`elle le fait qu'il existe une différence de surface accessible entre les deux silices, à cause de leurs surfaces spécifiques différentes.

La vitesse de greffage du SBR sur la silice n'est pas un paramètre essentiel dans l'optique de la comparaison des silices. Les valeurs sont toutes comprises entre  $0,08$  et  $0,14 \text{ s}^{-1}$ , la moyenne est de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  et l'écart type des résultats obtenus est de  $0,02 \text{ s}^{-1}$ . Les différences ne sont pas significatives. La constante  $k$  caractérise la cinétique d'adsorption du SBR à la silice ; elle dépend de la nature de la charge mais elle est pilotée par le taux de cisaillement.

La caractérisation en microscopie électronique à transmission permet de mesurer le rayon moyen des agrégats en fonction du temps de mélangeage, comme le montre la Figure 81.

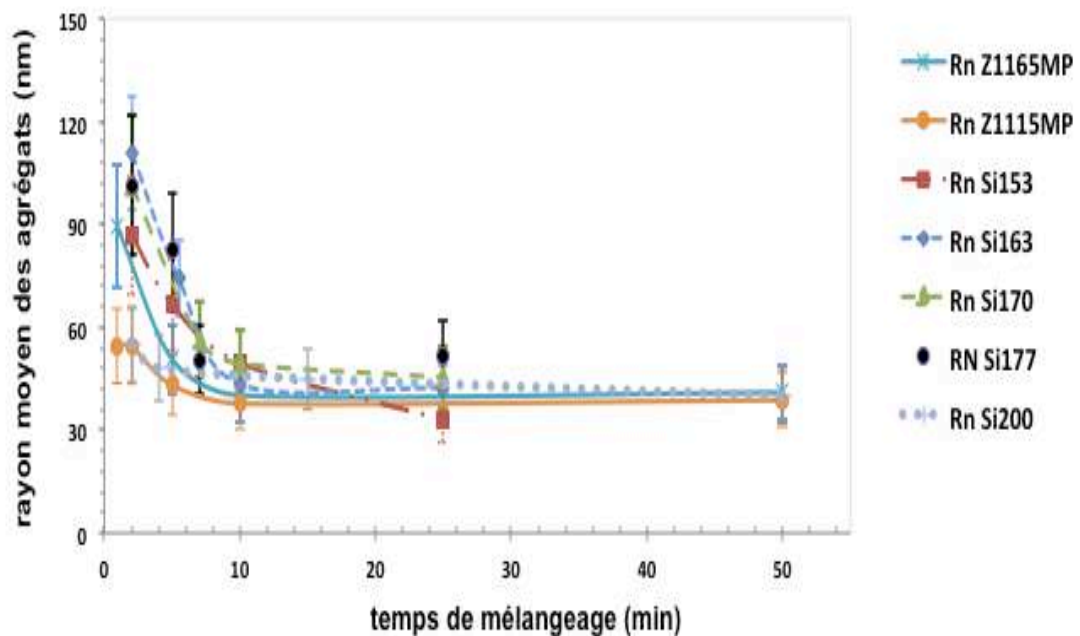


Figure 81 : Mesure du rayon moyen en nombre  $Rn(t)$  pour chacune des silices de l'étude

L'analyse réalisée en MET, en complément de l'évolution du module  $Ge(t)$  et du  $BdR(t)$ , permet de mieux comparer les scénarios de dispersion de chacune des silices. Pour chacune des silices aux temps courts, la taille des agrégats diminue fortement puis pour les temps plus longs ( $> 7$  minutes) la taille des agrégats n'évolue plus. Cela signifie que la phase de désagglomération et de réduction de taille des agrégats se déroule pour les temps courts de mélanges.

En fin de mélangeage les agrégats constituant le réseau de charge n'ont pas le même rayon moyen puisque les silices possèdent des propriétés physico-chimiques (surface spécifique et

chimie de surface) différentes. Cependant, il nous est difficile de confirmer cela avec le MET à cause de l'incertitude élevée pour cette technique d'analyse. Les différences observables entre chacune des silices résident dans les différences de cinétique de rupture. La phase de réduction de taille est observée plus précisément à l'aide de la Figure 82.

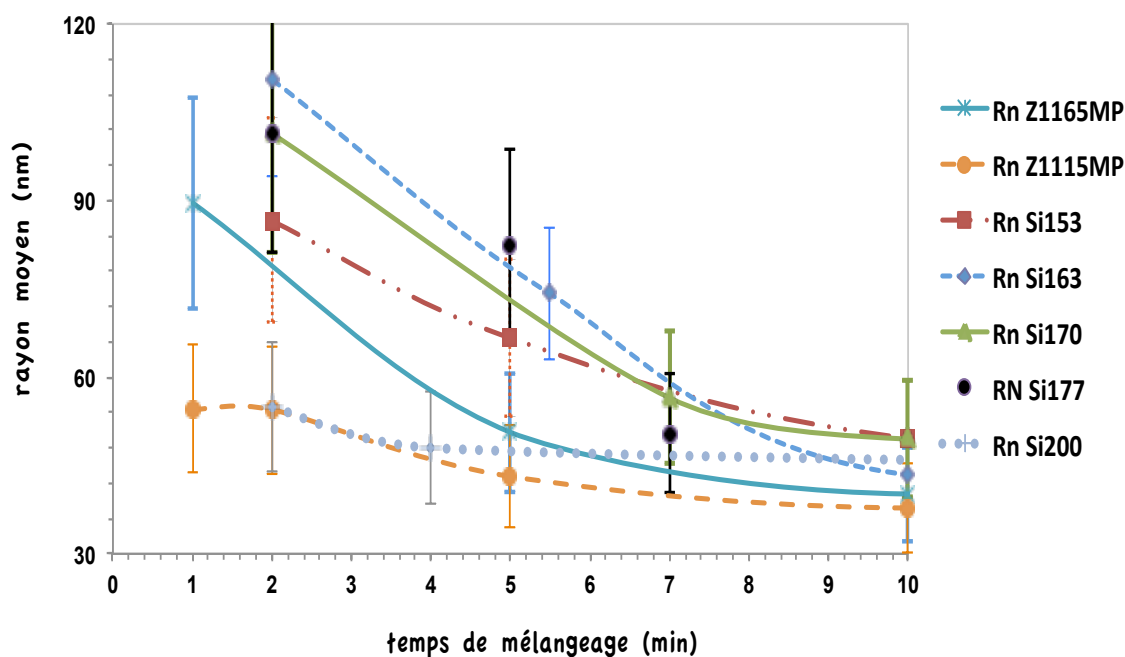


Figure 82 : Mesure du rayon moyen en nombre  $Rn(t)$  au temps courts pour chacune des silices de l'étude

Conformément aux analyses du taux d'élastomère lié et aux mesures du module  $Ge(t)$ , l'évolution du rayon moyen en nombre  $Rn$  des agrégats en début de mélange n'est pas la même selon la silice utilisée. Il est observé que les silices ont des réductions de la taille des agrégats différentes, impliquant une modification de la cinétique de dispersion. Ici, entre 2 et 8 minutes de mélange, c'est la cinétique de réduction de taille des agrégats qui est observée, alors que la désagglomération correspond davantage aux temps plus courts à l'aide d'une analyse des agglomérats ( $\mu m$ ). Néanmoins, la réduction de taille des agrégats est directement associée à la désagglomération.

Globalement, deux types de familles sont observées. Le premier groupe correspond à la silice Z1165MP et les silices dérivées réalisées sur la base de la Z1165MP. Le deuxième groupe concerne les silices Z1115MP et Si200. Au sein d'un même groupe de silice, il existe des différences dans la taille des agrégats, mais elles sont trop faibles pour être quantifiées en MET. Les différences entre ces deux groupes résident dans la mesure du  $Rn$  à 1 ou 2 minutes de mélange. Le groupe des silices du type Z1165MP correspond à une dispersion

plus lente que celles de la Z1115MP et Si200 puisque la taille finale des agrégats est atteinte plus tardivement : à 2 minutes de mélange c'est  $100 \pm 20$  nm pour le groupe de la Z1165MP alors que c'est  $45 \pm 10$  nm pour la Z1115MP et la Si200. Cela confirme les résultats précédents en mesure du taux d'élastomère lié et du module  $G_e(t)$ . Le groupe de la Z1115MP correspond aux silices qui se dispersent selon une érosion alors que le groupe des Z1165MP correspond à un mécanisme de rupture. La dispersion de la silice Z1115MP est plus rapide mais elle donne une taille finale des agrégats plus importante que celle de la silice Z1165MP. Or, selon les travaux de Dumas [DUM 11], l'attrition de la silice Z1115MP est plus faible que celle de la silice Z1165MP, ce qui provoque une désagglomération plus aisée pour la silice Z1115MP.

### **Bilan sur les descripteurs de dispersion :**

L'utilisation des différents descripteurs permet la caractérisation de la dispersion. Ceux-ci apportent des informations complémentaires afin de définir un scénario pour chacune des silices. Ce sont les propriétés physico-chimiques des silices, entre autres surfaces spécifiques et nombre de silanols en surface, qui interviennent au maximum la rupture des agglomérats en agrégats puis la compétition entre les interactions charge-charge et charge-matrice au sein du système chargé. Nos descripteurs de dispersion sont plus ou moins sensibles à différents aspects de la dispersion :

- Les cinétiques de désagglomération et de réduction de taille des agrégats sont directement déterminées via la rhéologie non linéaire et les mesures obtenues en MET. Ces deux analyses ne donnent pas d'indice quant à la cinétique de dispersion du SBR.
- Le couple de mélangeage apporte une idée sur la cinétique de désagglomération jusqu'à une diminution du couple est induite par une faible résistance du milieu vis-à-vis des rotors [MAN 97].
- Les analyses en MET et de mesures du %BdR fournissent les descripteurs qui décrivent le mieux l'état final de la dispersion pour les temps longs de mélangeage.
- L'évolution des interactions charge-matrice est décrite via le taux d'élastomère lié à la charge. Cela permet de définir directement la cinétique de dispersion du SBR.
- Les allures du module  $G_e(t)$  montrent un reflet des interactions charge-charge et charge-matrice en début de mélangeage. L'unique défaut de cette technique de



caractérisation est qu'elle ne permet pas une analyse précise de l'état final de la dispersion (structure du réseau de charge, taille des agrégats) du fait que l'interaction charge-charge est remplacée par une interaction charge-matrice aux temps longs.

Ainsi, nos descripteurs de dispersion dépendent pour la plupart des surfaces spécifiques. C'est à l'occasion du chapitre 4 que la structure du réseau de charge sera étudiée afin de caractériser de manière quantitative la force des interactions charge-charge et charge matrice et de pouvoir comparer les résultats des différentes silices en s'affranchissant de l'effet des surfaces spécifiques.

## 6. Dispersion après broyage d'une silice non industrielle

Ce paragraphe a pour objectif la caractérisation de la dispersion secondaire des silices non industrielles puis l'étude de la dispersion dans le cas où la silice a été ré-broyée, c'est à dire lorsque la phase de désagglomération a déjà eu lieu.

L'efficacité et le scénario de dispersion d'une silice préalablement broyée puis tamisée à 75 microns est étudiée. La silice utilisée pour cette étude est une Si163 ayant subi un broyage au moyen d'un broyeur planétaire (30 minutes à 400 rpm en présence de billes). Après un tamisage, les silices d'une taille inférieure à 75 microns sont récupérées. La mesure granulométrique de ces silices récupérées donne une distribution de taille de particules comprises entre 3 et 100 microns. Cette étude permet de savoir si la dispersion secondaire provient d'agglomérats de petite taille ( $< 75 \mu\text{m}$ ) ou si ce sont les gros agglomérats ( $> 75 \mu\text{m}$ ) qui sont concernés par la dispersion secondaire. Nous allons ainsi chercher à montrer s'il reste des agglomérats en début de mélange après le ré-broyage de la silice.

Les mélanges sont réalisés à  $130^\circ\text{C}$  – 50 rpm – 30 % massique de silice Si163. Les mélanges sont réalisés à 2, 7 et 13 minutes de mélange. Ils sont caractérisés à l'aide des descripteurs de dispersion classique puis comparés avec les résultats obtenus pour la Si163 dans des conditions classiques de mélange. Les évolutions du module  $G'$  obtenu à l'aide de balayages en fréquence puis du module  $G''$  lors d'un balayage en déformation sont réalisées. La comparaison des résultats obtenus en spectroscopie mécanique avec ceux obtenus pour le mélange classique entre la Si163 et le SBR sont donnés dans la Figure 83.

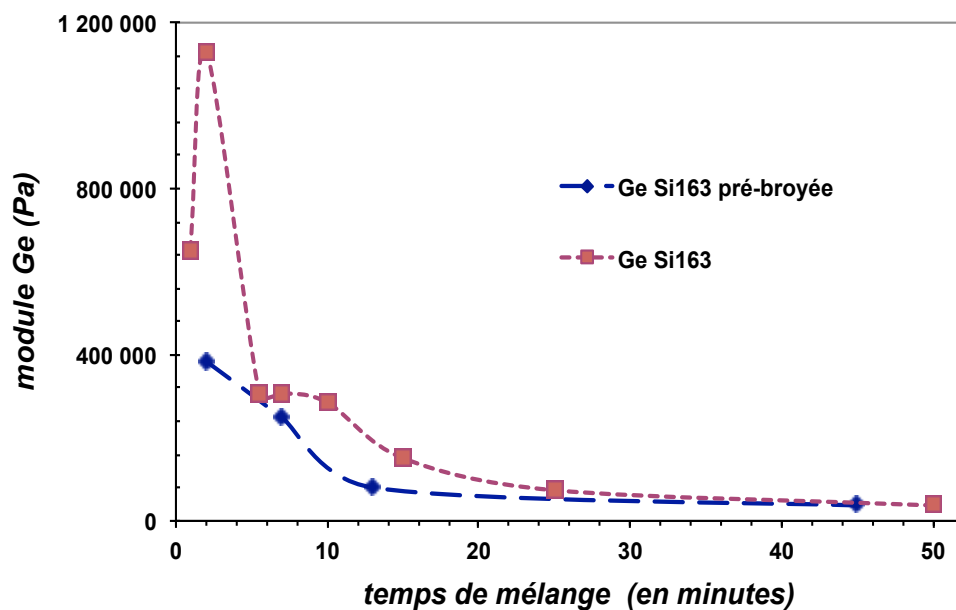


Figure 83 : Mesure du module  $G_e(t)$ , influence d'un pré-broyage de la silice Si163

Aucune augmentation du module  $G_e$  n'est observée dans le cas de la dispersion de la silice pré-broyée, ce qui signifie logiquement que la phase de désagglomération n'est pas visible puisque elle a lieu lors du pré-broyage.

Les nanocomposites obtenus à partir de silice Si163 pré-broyée sont étudiés lors de balayages en déformation.

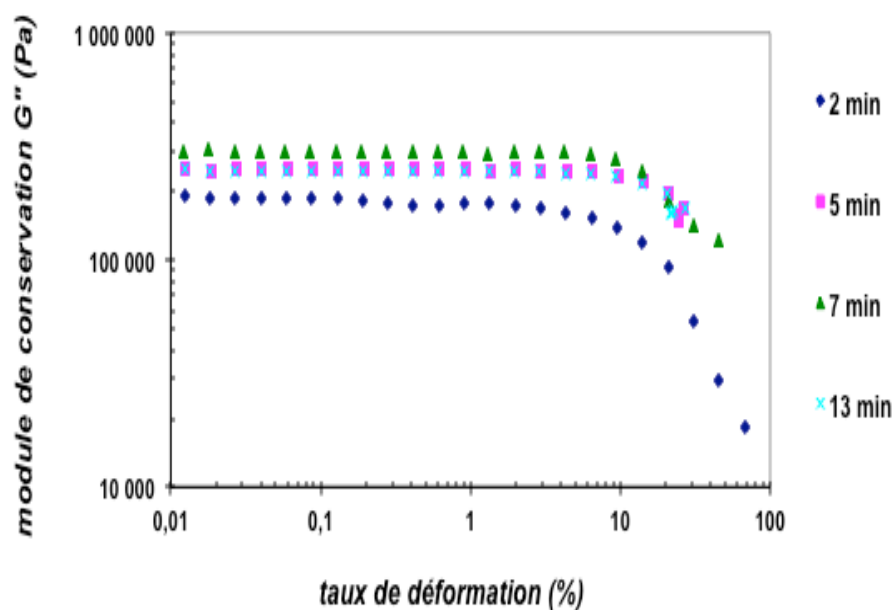


Figure 84 : Mesure des modules  $G''$ , balayage en déformation, silice Si163 pré-broyée

Si la silice est ré-broyée, alors aucune bosse n'est visible sur le module  $G''$  (Figure 84). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus à partir de la mesure du  $G(t)$  : pas de désagglomération après 2 minutes de mélangeage dans le cas du mélangeage d'une silice ré-broyée. Le ré-broyage de la silice avant le mélangeage a donc permis une désagglomération anticipée par rapport aux mélanges sans ré-broyage.

De même, la désagglomération secondaire n'est plus visible dans le cas où la silice a été véritablement ré-broyée. En effet, lors du ré-broyage, les fragments issus de la croûte ont été fragilisés ou désagglomérés suite aux nombreux chocs au sein du broyeur.

En conclusion, ces essais à l'aide de la Si163 ne nous permettent pas de caractériser davantage la dispersion secondaire rencontrée pour les silices non industrielles, ils permettent cependant de conclure qu'un ré-broyage accélère très significativement la cinétique de dispersion puisque le ré-broyage désagglomère les silices.

## 7. Effet du taux de charge sur la dispersion

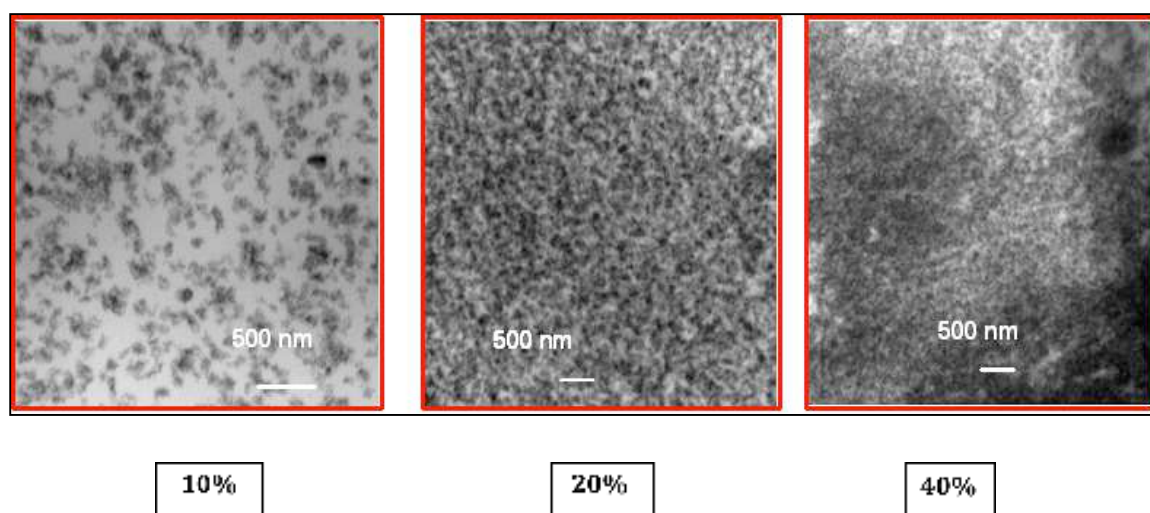
Des séries de mélanges à différents taux de charge sont ainsi réalisées pour observer l'effet du taux de charge sur la dispersion. La littérature montre que la dispersion de la charge est d'autant plus facilitée que sa concentration dans le mélange est élevée [COT 84, LAP 99]. Cela est expliqué par les modèles que proposent Krieger et Dougherty [KRI 59] qui prédisent une augmentation de viscosité dans le mélange lorsque le taux de charge augmente. Localement, la proximité d'autres granules dans l'écoulement génère des contraintes locales sur une autre granule. Ces contraintes sont plus élevées que les contraintes locales qui entraînent en compte une simple augmentation de la viscosité liée à la fraction volumique en charges. D'où une meilleure dispersion des charges dans la matrice puisque les effets de friction sont moyennés autour des particules dans l'écoulement.

Nous revenons sur la réalisation de mélanges SBR + silice à différents taux de charge. Les valeurs des fractions massiques et volumiques de nos silices (densité = 2,13) sont rassemblées dans le Tableau 15.

% massique	10	20	25	30	35	40
% volumique	4.7	9.9	12,4	15.9	18,6	22.7

**Tableau 15 : Correspondance entre fraction massique et fraction volumique, silices Z1165MP**

Les clichés obtenus en microscopie électronique en transmission sont présentés à 10 minutes de mélangeage pour la silice Z1165MP, dans la figure 85. Ces états de dispersion ont été obtenus pour les mêmes taux de cisaillement. Nous ne retrouvons pas sur ces clichés une équivalence entre fraction volumique et fraction surfacique. La trop grande fraction surfacique est expliquée puisque l'épaisseur de la couche est aux alentours de 100 nm : plusieurs couches sont superposées. Comme on l'a vu dans le chapitre 1 bibliographique et le chapitre 2, l'épaisseur de la couche analysée en MET est primordiale. Si cette épaisseur est trop forte, le cliché ne correspond pas à un plan 2D mais à une projection 3D en 2D : d'où l'augmentation de la fraction surfacique apparente.



**Figure 85 : Images en MET, influence du taux de charge, silice Z1165MP**

Les clichés de la Figure 85 donnent une idée de l'effet de la concentration en charge sur la formation du réseau de charge dans le nanocomposite. Si le taux de charge augmente alors le nombre d'interactions charge-charge est augmenté, donc la force du réseau de charge est accrue.

Une analyse d'image complète l'observation qualitative de la morphologie par une analyse quantitative du rayon moyen des agrégats en nombre  $R_n(t)$ . À partir des clichés MET obtenus, il est possible de montrer l'évolution du rayon moyen en nombre des agrégats en fonction du taux de charge.

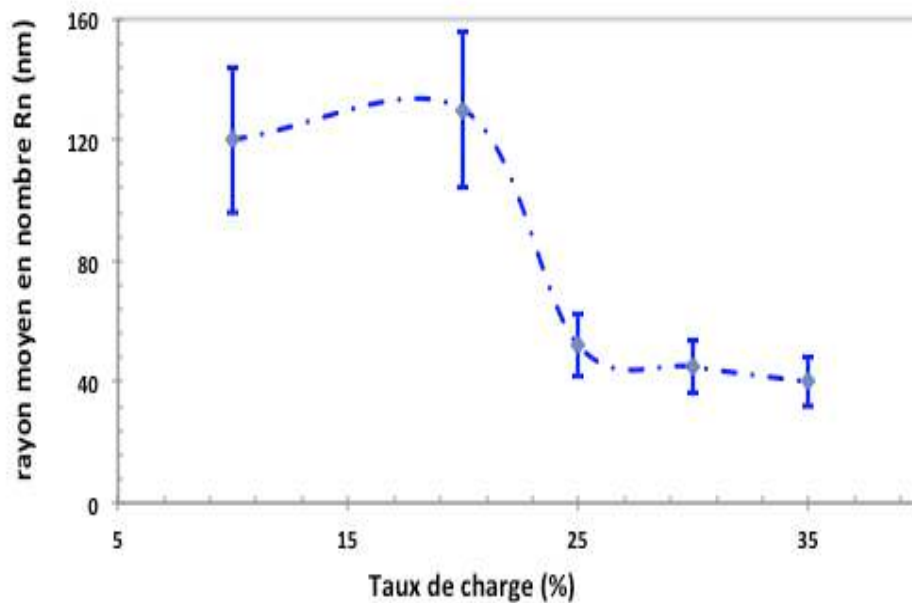


Figure 86 : Mesure du rayon moyen Rn en fonction du taux de charge, silice Z1165MP

Selon la Figure 86, il est constaté que deux états de dispersion existent selon le taux de charge du nanocomposite. Cela est mis en évidence jusqu'à un taux de charge critique est observé lors de l'analyse du Rn en fonction du taux de charge (Figure 86). Le taux de charge critique se situe entre 20% et 25 % massique. Pour les fractions massiques inférieures ou égale à 20%, on est en présence d'une dispersion finale où les agrégats sont plus volumineux ( $R_n \approx 130$  nm) que les agrégats présents pour un taux de charge supérieur à 25%. Néanmoins, pour les mélanges à 25% massique et plus, les agrégats obtenus en fin de mélangeage sont beaucoup plus fins ( $R_n \approx 40$  nm). La taille des agrégats n'est pas proportionnelle au taux de charge mais on assiste plutôt à deux exemples de dispersion bien distincts selon que le taux de charge est supérieur ou inférieur au taux de charge critique. Globalement, si le taux de charge est supérieur au taux de charge critique, on a une taille des agrégats plus fine pour deux raisons :

- Il existe une augmentation du nombre de collisions entre les silices.
- Le cisaillement microscopique augmente également. Cette augmentation du cisaillement autour des agrégats entraîne évidemment un accroissement des contraintes hydrodynamiques au sein du système : d'où une augmentation des ruptures d'agglomérats et de la réduction de taille des agrégats.

Selon ces deux aspects, si le taux de charge augmente alors cela signifie que la cinétique de rupture des agglomérats est accélérée et une rhéofléation plus lente du SBR, d'où une diminution accrue de la taille.

Une fourchette du seuil de percolation peut être déterminée (entre 20 et 25%) à partir du taux de charge critique déterminés en MET et de la Figure 87. A l'occasion du chapitre 4, la valeur de ce seuil de percolation sera définie précisément à l'aide de la quantification de la structure du réseau de charge suite aux modélisations.

Après avoir étudié la morphologie du système chargé via les analyses MET, il est intéressant d'intégrer les résultats obtenus en rhéologie dynamique.

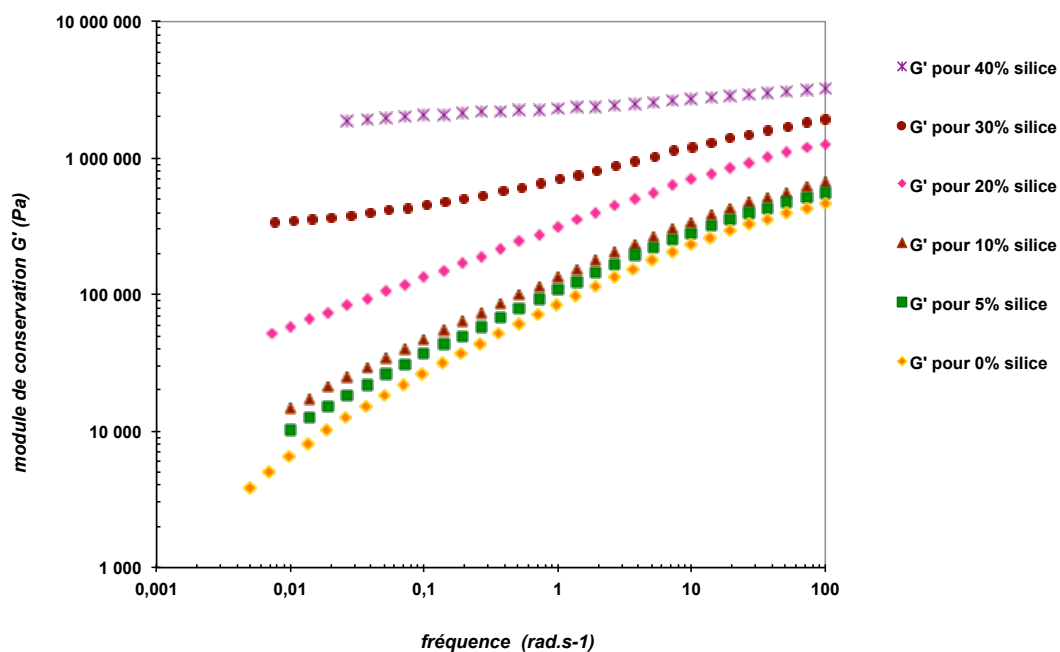


Figure 87 : Mesure des modules  $G'$ , balayage en fréquence, influence taux de charge, Z1165MP

Les graphiques de la Figure 87 nous indiquent que l'augmentation du taux de charge provoque une augmentation du module de conservation  $G'$ , surtout aux basses fréquences. En rhéologie dynamique linéaire, il est observé que pour un taux de charge inférieur ou égal à 10%, il n'y a pas de plateau secondaire visible aux basses fréquences ; c'est à dire qu'il n'y a pas ou très peu d'interactions charge-charge. Il est aussi visualisé l'existence d'un seuil de percolation entre 20 et 30% massique.

L'analyse du taux d'élastomère lié (Figure 88) en fonction du temps de mélange est présentée pour des mélanges réalisés dans des conditions opératoires classiques (50 rpm, 130°C).

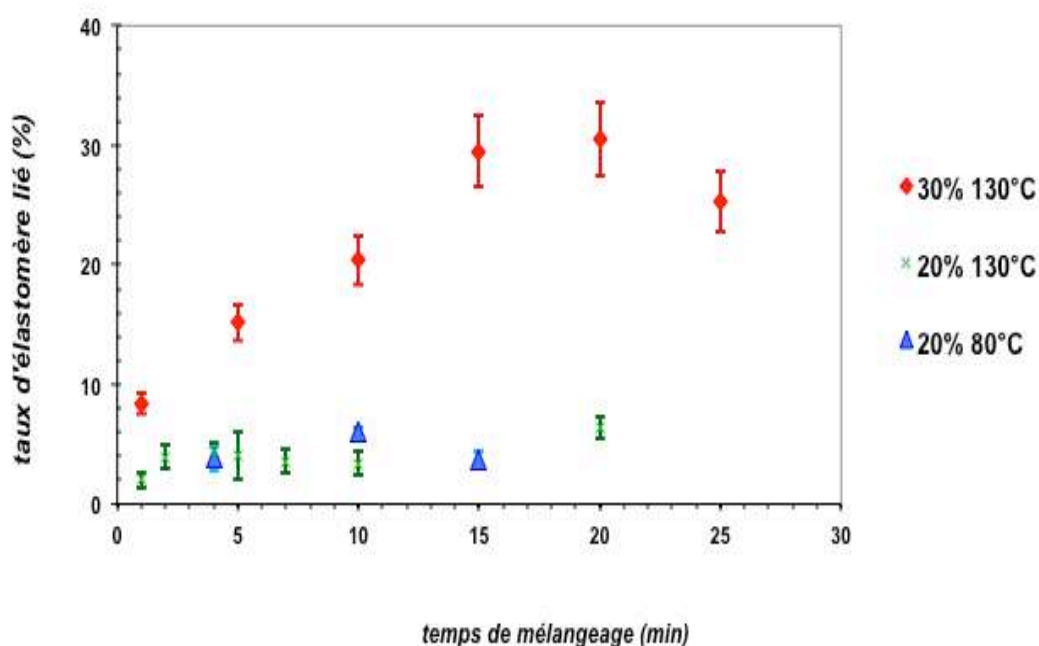


Figure 88 : Mesure du %BdR, influence du taux de charge, silice Z1165MP

L'étape d'adsorption du SBR à la silice, à 20% massique, est plus faible et beaucoup plus rapide que pour un mélangeage à 30% massique. Pour 30% massique de silice, on remarque que le taux maximum d'élastomère lié à la silice est de 0,3 alors que c'est seulement 0,05 pour le mélange à 20% massique de silice. Cela s'explique par une fraction volumique de silice inférieure et une taille finale d'agrégats plus importante pour le mélange à 20% massique comme le montre la Figure 89. L'explication est que la surface accessible est plus faible puisque la taille des agrégats à 20% massique est beaucoup plus forte que celle à 30% (130 nm contre 45 nm).

Taux de charge (%)	Fraction volumique (%)	Taux d'élastomère lié maxi (%)	Coefficient de l'élastomère lié relatif
20	9,9	15	1,51
30	15,9	36	2,26

Tableau 16 : Calcul du coefficient de l'élastomère lié relatif, silice Z1165MP

Le coefficient de l'élastomère lié relatif correspond au rapport du taux d'élastomère lié sur la fraction volumique. Pour les mélanges à 20%, ce taux relatif est plus faible que celui des mélanges à 30% massique. En effet, la dispersion est moins fine à 20%, donc la surface de silice accessible par le SBR est relativement plus faible.

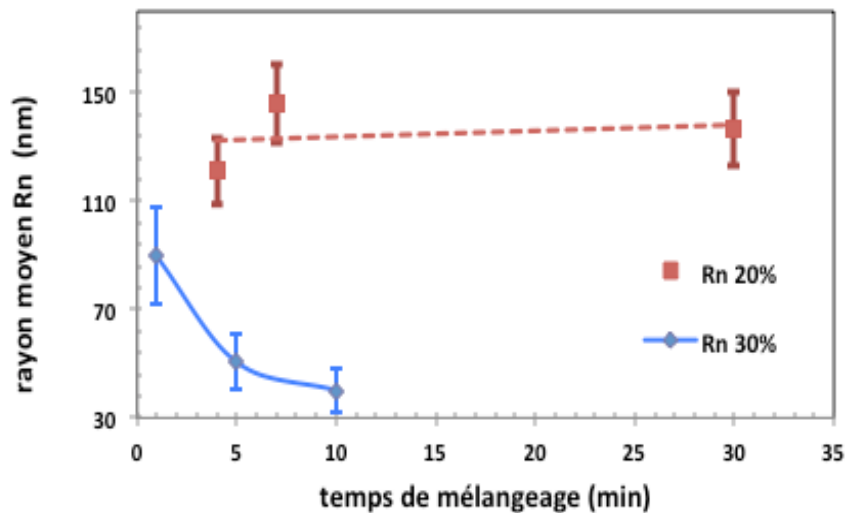


Figure 89 : Mesure du  $R_n(t)$ , influence du taux de charge, silice Z1165MP

Les valeurs du taux d'élastomère lié et du module  $G_e$  sont relevés dans la Figure 90 en fonction du temps de mélange.

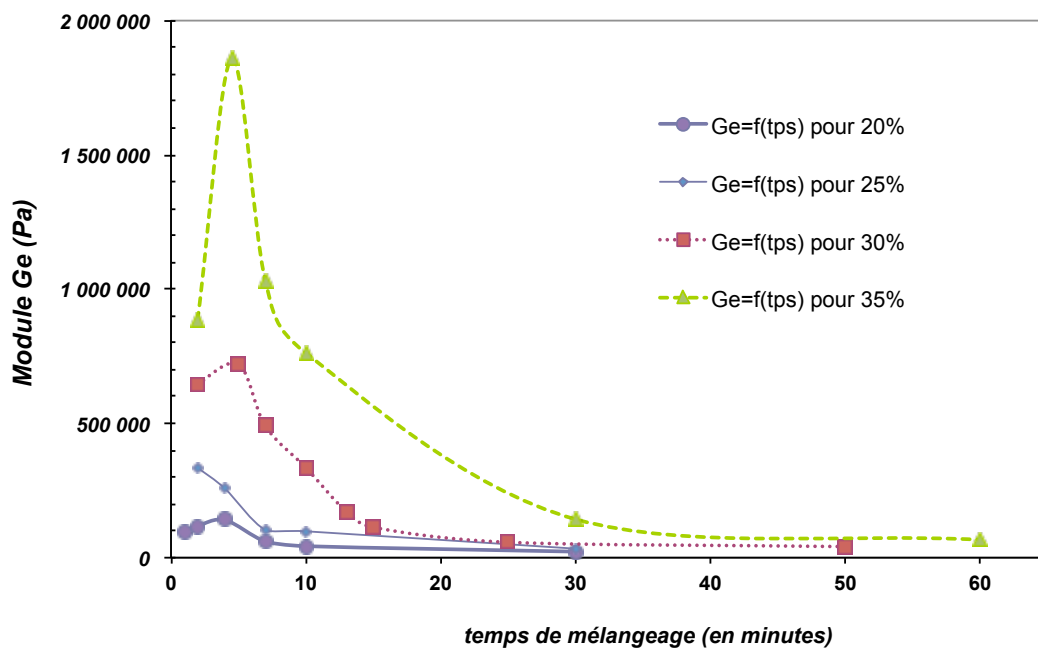


Figure 90 : Mesure du module  $G_e(t)$ , influence du taux de charge, silice Z1165MP



Le taux de charge influe la désorption et notamment le module  $G(t)$  puisque les allures des courbes sont différentes. Il est observé que le module  $G(t)$  suit des allures similaires quelque soit le taux de charge jusqu'à on retrouve bien une phase de croissance du module (correspondant à la rupture des agglomérats), puis une phase de décroissance traduisant la mise en place de l'élastomère lié, et enfin une phase de stabilisation indiquant la fin des mécanismes associés à la désorption des charges. Les scénarios de désorption ne semblent pas modifiés si le taux de charge augmente puisque les allures des modules  $G(t)$  sont semblables. Les seules différences observées sur le graphique précédent correspondent à l'intensité des pics observés (module  $G_{max}$ ) et la durée nécessaire pour que le maximum de %BdR soit atteint. Globalement, si le taux de charge augmente alors les modules  $G_{max}$  ainsi que le temps pour obtenir le %BdR max sont aussi plus importants. Cela correspond respectivement à une force du réseau de charge plus importante et une surface accessible par le SBR plus importante. L'augmentation de la valeur du module  $G_{max}$  ( $\approx 5$  minutes) correspond à un nombre d'interactions charge-charge plus important. On retrouve des valeurs du module  $G$  très proches en fin de désorption. Pour ces temps longs, on sait que la force du réseau de charge est diminuée par la présence de SBR adsorbé. Le fait que les modules  $G$  soient identiques à 20 et 30% montre que les interactions entre les particules sont remplacées par des interactions « SBR lié – SBR lié ».

La Figure 91 représente les évolutions des taux d'élastomère lié en fonction du temps de mélange.

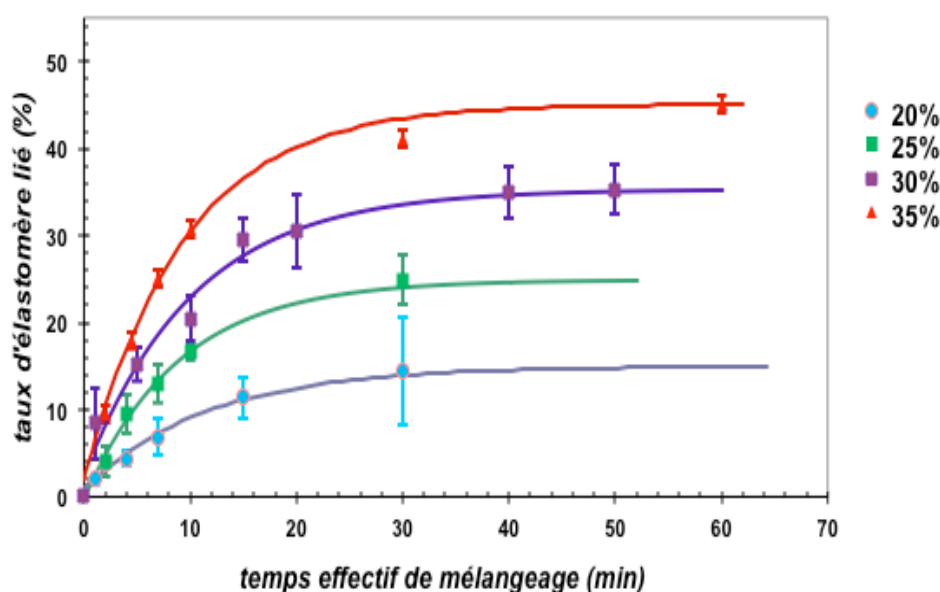


Figure 91 : Mesure du %BdR(t), influence du taux de charge, silice Z1165MP

Plus le taux de charge est important et plus la surface accessible par le SBR sur la surface de la silice est importante. Il est donc logique de retrouver une augmentation du taux d'élastomère lié. La constante  $k$  associée à la cinétique de greffage du SBR à la surface de la silice ne semble pas être influencée par le taux de charge puisqu'elle vaut  $0.10 \pm 0,1$  quel que soit le taux de charge, pour cette silice Z1165MP.

La cinétique de greffage est différente selon le taux de charge des mélanges. Le module  $G_e(t)$  atteint une stabilisation après 15 minutes pour 30% de charge (alors que la stabilisation est atteinte à 10 minutes pour le 20% et 30 minutes pour le 35%). On définit ainsi un temps de stabilisation à partir des évolutions de  $G_e$  et %BdR en fonction du temps :

$$\text{temps de stabilisation} = \frac{\text{Surface totale silice}}{\text{Vitesse adsorption du SBR}}$$

- la vitesse d'adsorption (en  $\text{m}^2/\text{s}$ ) qui dépend de la température, du taux de cisaillement, de la capacité d'accueil de la charge ...
- le temps est en secondes
- la surface est en  $\text{m}^2$

A partir des taux d'élastomère lié maximums pour chacune des silices, il est possible de déterminer les coefficients d'élastomère lié relatifs, représentés dans la Figure 92.

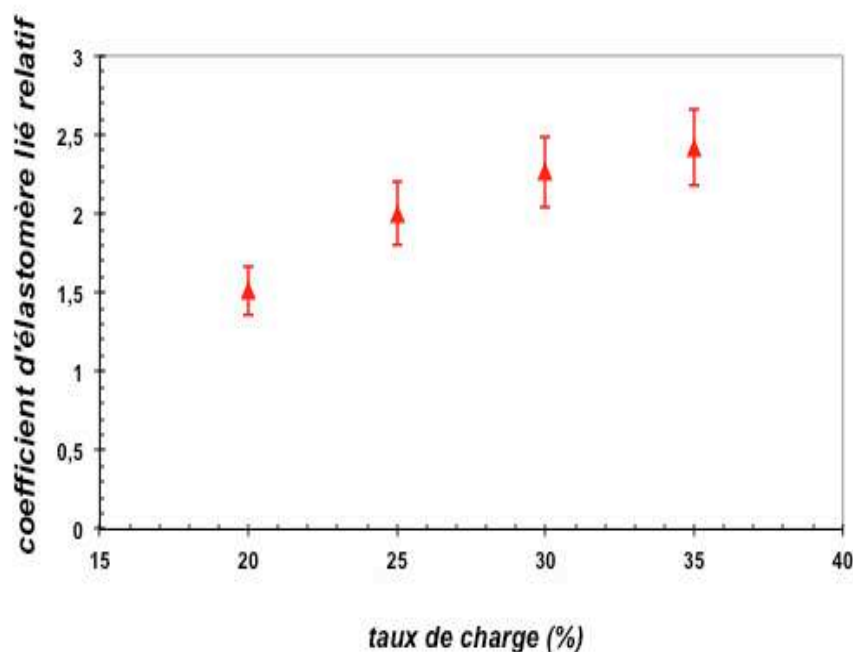


Figure 92 : Coefficient de l'élastomère lié relatif, silice Z1165MP

Dans la Figure 92, il est montré que le coefficient d'élastomère lié relatif croît lorsque le taux de charge augmente jusqu'à la surface accessible car le SBR est plus forte. L'explication de ces différences réside dans le fait que les contraintes hydrodynamiques permettant la rupture de la silice et les collisions entre silices augmentent avec le taux de charge. La taille des agrégats finaux diminue et la surface accessible augmente.

En conclusion, on a pu rendre plusieurs informations suite à ce paragraphe sur l'influence du taux de charge :

- ✓ la taille finale des agrégats évolue autour du seuil de percolation.
- ✓ l'augmentation du taux de charge provoque la diminution du taux d'élastomère lié. Cela ne modifie pas l'allure de la cinétique de désagglomération à cause du bruit conséquent des mesures.
- ✓ Le coefficient d'élastomère lié relatif est plus important quand la fraction volumique augmente. Cela démontre un effet de la taille sur les interactions charge-matrice.

## 8. Conclusion

Ce chapitre a permis la caractérisation des systèmes chargés obtenus. Malgré les diverses stratégies de mélanges ou des silices aux propriétés physico-chimiques différentes, il a été possible de définir les scénarios de désagglomération à l'aide des descripteurs de désagglomération. Il s'avère que la température du mélange est primordiale jusqu'à avec ou sans eau libre les comportements désagglomératifs des silices sont modifiés. Les propriétés physico-chimiques des silices (surface spécifique, rugosité, nombre de groupements silanols en surface) sont aussi les paramètres les plus importants pour influencer la désagglomération. Il a aussi été trouvé que la cinétique de désagglomération de la silice est plus rapide que celle de l'hyssorption du SBR. Néanmoins, la l'hyssorption peut influencer et réduire la cinétique de désagglomération dans le cas d'une pause dans le mélangeage. Ce chapitre a permis une discussion sur l'efficacité des descripteurs de désagglomération. C'est à dire comment la sensibilité de chacun des descripteurs de désagglomération vis à vis de l'état final, des cinétiques de désagglomération et de l'hyssorption, des scénarii. Cependant, les descripteurs de désagglomération présentent une dépendance aux propriétés physico-chimiques telles que la surface spécifique ou le nombre de

groupements silanols en surface. Enfin, il a été constaté qu'il existait un seuil de percolation dans la formation du réseau de charge.



## **CHAPITRE 4 : Structure du réseau de charge et modélisation**



## Chapitre 4 : Structure du réseau de charge et modélisation

Le chapitre précédent a permis d'étudier expérimentalement tous les phénomènes reliés à la cinétique et l'efficacité de la dispersion selon différentes stratégies de mélange en l'absence d'agent de coulage. Cela a permis la compréhension des scénarios de dispersion selon diverses stratégies de mélange telles que les modifications du taux de cisaillement ou encore l'effet de la température de mélange. La présentation des résultats dans le chapitre 3 était purement expérimentale et visait à comprendre dans sa globalité les mélanges entre le SBR et la silice. A l'occasion du chapitre 4, on cherche à définir des paramètres élémentaires de la dispersion. Les modules  $G'$ ,  $G''$  et  $G^*$  déterminés en rhéologie linéaire et non-linéaire lors du chapitre 3 sont modélisés afin de cerner les verrous de la dispersion. Une meilleure compréhension des scénarios de dispersion à travers une caractérisation plus fine de la force du réseau de charge via l'étude de la fractalité du système sont abordées dans ce chapitre.

### 1. Définitions des paramètres élémentaires de dispersion

Dans cette partie, les résultats expérimentaux obtenus par l'intermédiaire des descripteurs de dispersion doivent nous permettre de définir les paramètres élémentaires de la dispersion. Ces paramètres dépendent des conditions opératoires et/ou des caractéristiques physico-chimiques des silices.

#### 1.1 Surface d'adsorption du SBR à la charge

Il est possible de définir un paramètre élémentaire caractéristique de l'interaction charge-matrice et indépendamment de la surface spécifique des silices. Ce paramètre doit caractériser l'affinité entre la charge et la matrice à partir des données obtenues sur le taux d'élastomère maximum. Le paramètre  $S_{mol}$  qualifie le mécanisme de l'adsorption d'une chaîne de SBR à la surface de la silice et il décrit la nature et l'activité de surface de la silice.

C'est à partir des nouvelles relations ci-dessus que nous pouvons définir la surface moyenne d'adsorption d'une chaîne de SBR sur la silice ( $S_{mol}$ ). Cette surface dépend des interactions entre la charge et l'élastomère et correspond à l'aptitude du SBR à se lier à la silice. Plus le paramètre  $S_{mol}$  est important et plus les interactions charge-matrice doivent être favorisées.



Sachant que nous cherchons à exprimer le paramètre  $S_{mol}$  en fonction des données accessibles expérimentalement, le  $S_{mol}$  est défini par la relation suivante :

$$N_{max}^{SBR \text{ lié}} \times S_{mol} = S_{Si-SBR} \quad (18)$$

- $S_{mol}$  est la surface moyenne de l'adsorption d'une entité de SBR ( $m^2$ )
- $N_{max}^{SBR \text{ lié}}$  est le nombre maximum de sites d'adsorption du SBR
- $S_{Si-SBR}$  est la surface de silice accessible à la l'adsorption de SBR ( $m^2$ )

La relation (18) devient :

$$\frac{N_{max}^{SBR \text{ lié}}}{N_{SBR}} = \frac{m_{max}^{SBR \text{ lié}}}{m_{SBR}} \quad (19)$$

- $N_{SBR}$  est le nombre total de chaînes SBR disponibles
- $m_{max}^{SBR \text{ lié}}$  est la masse maximale de SBR se l'adsorbant sur la silice (g)
- $m_{SBR}$  est la masse de SBR pour le système chargé étudié (g)

Le taux maximal d'élastomère lié est défini par :

$$\phi_{max} = \frac{N_{max}^{SBR \text{ lié}}}{N_{SBR}} \times N_{Si} \quad (20)$$

Les grandeurs de l'équation 19 sont exprimées en fonction des paramètres mesurables :

$$m_{SBR} = \frac{N_{SBR} \times Mw_{SBR}}{N_A} \quad m_{silice} = V_{Si} \times \rho_{Si} \times N_{Si} \quad \frac{m_{silice}}{m_{SBR}} = \frac{\omega_{Si}}{1 - \omega_{Si}} \quad (21)$$

- $(N_A)$  est le nombre d'Avogadro ( $mol^{-1}$ )
- $(Mw_{SBR})$  est la masse molaire moyenne en poids de l'élastomère SBR (g/mol)
- $(\omega_{Si})$  est la fraction massique de silice dans le nanocomposite
- $(\phi_{max})$  est le taux maximum d'élastomère lié à la silice (%BdR)

En considérant que toute la surface de silice ( $S_{Si-SBR}$ ) disponible pour l'adsorption de SBR à la surface de la silice est recouverte par des chaînes ou des segments de chaînes d'élastomère,

nous pouvons déterminer une relation du paramètre  $S_{mol}$  lié au taux d'élastomère maximum selon l'équation suivante:

$$S_{mol} = \frac{S_{spécifique}^{Si}}{\varphi_{max}} \times \frac{\omega_{Si}}{1 - \omega_{Si}} \times \frac{M_{w\ SBR}}{N_A} \quad (22)$$

Ce paramètre  $S_{mol}$  donne une idée de l'affinité entre la charge et la matrice mais ne nous donne pas d'information sur le type d'ancrage (types et nombres de sites d'adsorption du SBR). La littérature apporte quelques informations concernant la surface d'adsorption de chaînes élastomères à la surface des charges. Premièrement, il faut savoir que les chaînes macromoléculaires ayant une forte  $M_w$  (g/mol), c'est à dire les macromolécules les plus larges, se lient préférentiellement à la charge d'après Meissner [MEI 74]. De plus, il est indiqué que la physisorption des caoutchoucs est effectuée selon un greffage de segments à la surface des charges. Les travaux menés par Villars [VIL 56] ont tout d'abord laissé penser que la surface d'adsorption du SBR pour un site élémentaire de physisorption était d'environ  $30\text{ nm}^2$ . Florence Clément a trouvé un nombre de densité surfacique de points d'ancrage entre la gomme et la silice égale à  $0,13\text{ par nm}^2$ . Cela correspond à un point d'ancrage pour  $7\text{ nm}^2$  de silice environ. Selon Meissner [MEI 93], la surface d'un site actif d'adsorption est comprise entre  $0$  et  $60\text{ nm}^2$  pour du SBR ( $M_w < 400\ 000\text{ g/mol}$ ) mélangé à du noir de carbone et proche de  $20\text{ nm}^2$  pour de la silice mélangée à du caoutchouc naturel. Par contre, Cohen-Addad [COH 89, COH 92] défend la théorie d'une surface d'adsorption beaucoup plus faible ( $0,55\text{ nm}^2$ ) dans le cas de mélange entre la silice et du polydiméthylsiloxane. Leblanc conclue en avançant que le  $S_{mol}$  dépend beaucoup de l'élastomère.

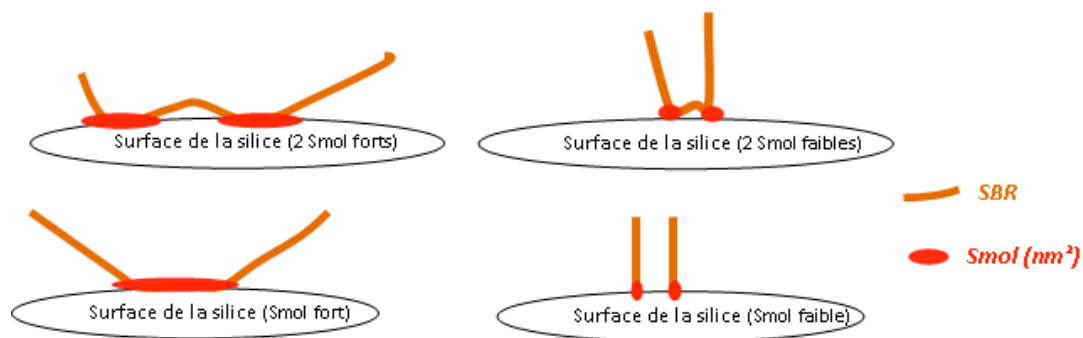


Figure 93 : Schéma de l'adsorption du SBR à la silice ( $S_{mol}$ )

Les schémas de la Figure 93 montrent les différents types de greffage possibles d'une chaîne élastomère à la surface de la silice selon un  $S_{mol}$  fort ou faible.

Une même chaîne de SBR peut avoir plusieurs points d'ancrage (Figure 93). Néanmoins, il n'est pas possible de savoir avec nos moyens actuels de caractérisation s'il existe un ou plusieurs points d'ancrage par molécule de SBR.

Les valeurs des surfaces d'adsorption du SBR à la charge obtenues pour chacune des silices utilisées sont présentées dans le Tableau 17.

<b><u>Silices</u></b>	<b><math>S_{mol} (nm^2)</math></b>
<b>Z1115MP</b>	<b>101 ± 6</b>
<b>Z1165MP</b>	<b>96 ± 4</b>
<b>Si163</b>	<b>116 ± 6</b>
<b>Si153</b>	<b>108 ± 4</b>
<b>Si170</b>	<b>137 ± 6</b>
<b>Si177</b>	<b>135 ± 6</b>
<b>Si200</b>	<b>119 ± 5</b>

**Tableau 17 : Valeurs du paramètre  $S_{mol}$  pour chacune des silices**

La surface d'adsorption du SBR à la surface de la silice dépend du type de silice utilisée. Ainsi, d'autres paramètres, différents de la surface spécifique de la silice, influent le  $S_{mol}$  qui est un paramètre découlant des interactions charge – matrice. Nous étudions alors l'effet d'une variation du taux de cisaillement sur la valeur de la surface d'adsorption du SBR à la charge. Les paramètres  $S_{mol}$  sont calculés pour chacun des taux de cisaillement. Selon, le Tableau 18, la même valeur de  $S_{mol}$  est trouvée puisque les taux d'élastomère maximums sont les mêmes.

<b><u>Z1115MP</u></b>	<b><math>S_{mol} (nm^2)</math></b>
<b>25 rpm</b>	<b>100 ± 4</b>
<b>50 rpm</b>	<b>100 ± 4</b>
<b>80 rpm</b>	<b>100 ± 5</b>

**Tableau 18 : Valeurs des paramètres  $S_{mol}$  à différents taux de cisaillement**

La surface de l'adsorption du SBR à la charge est indépendante du taux de cisaillement (valable de 25 à 80  $r/m$ ), sachant que les tailles finales des agrégats ne varient pas avec un changement des  $r/m$  de 25 à 80  $r/m$ . En effet, les surfaces d'adsorption du SBR ( $Smol$ ) et les surfaces de silice accessibles sur le SBR sont indépendantes d'une variation des rotations sur minute des rotors. En résumé, les interactions charge-matrice sont indépendantes du taux de cisaillement.

## 1.2 Energie surfacique de cohésion

Le paragraphe précédent a permis la définition de la surface d'adsorption du SBR à la charge permettant ainsi de caractériser les interactions charge-matrice. Dans ce paragraphe nous choisissons de caractériser les interactions charge-charge. Par conséquent, nous allons ici chercher à définir un paramètre caractéristique de l'énergie d'interaction physico-chimique entre les silices nues, c'est à dire en l'absence d'élastomère lié. Ce paramètre doit être indépendant de la forme des silices.

Dans le chapitre précédent, la corrélation entre le module  $G_e$  et le taux d'élastomère lié a été mise en évidence Figure 57. Cependant, selon les droites obtenues sur la figure représentant le module  $G_e$  en fonction du %BdR, il a été observé que le module  $G_e$  dépend de la surface spécifique des silices utilisées.

Ainsi, nous proposons de définir l'énergie surfacique de cohésion qui est associée à l'énergie d'interaction entre les charges en l'absence de SBR adsorbé à la charge. Ce paramètre noté  $E_{\text{surfacique cohésion}}$  (en  $J/m^2$ ) caractérise les agrégats de silice dans le réseau de charge en donnant une idée sur l'intensité de l'interaction. C'est une grandeur intrinsèque aux silices et correspondant uniquement à l'interaction charge-charge indépendante de la surface spécifique et de la structure du réseau de charge.

### 1.2.1 Estimation de l'énergie surfacique de cohésion à partir des données physico-chimiques

Dans ce paragraphe, l'énergie surfacique de cohésion est estimée à partir des données physico-chimiques des silices utilisées et de celles obtenues dans la littérature. Nous traitons le cas de la Z1165MP afin d'avoir un ordre de grandeur de son énergie surfacique de cohésion. Il faut rappeler que les énergies déterminées dans ce chapitre sont différentes de l'énergie de surface (cf. chapitre 1 bibliographie).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre concernant la bibliographie générale, les paramètres intrinsèques de la silice, notamment sa mise en forme, influent énormément la cohésion des charges [CHO 04]. Par conséquent, les paramètres les plus influents de la dispersion sont : la porosité, la surface spécifique, la chimie de surface de la charge, la structure et la taille des granules [DIZ 76].

Le Tableau 19 fournit les données physico-chimiques de la silice Z1165MP. Le calcul est réalisé en considérant les interactions hydrogènes entre les groupements silanols présents en surface de la silice comme les seules interactions actives qui permettent la cohésion entre les charges.

<i>Silice</i>	<i>Nombre de OH/nm<sup>2</sup></i>	<i>S<sub>spécifique</sub> (m<sup>2</sup>/g) CTAB</i>	<i>Masse Molaire (g/mol)</i>	<i>Energie d'une liaison hydrogène (kJ/mol)</i>
<b>Z1165MP</b>	5 - 7	150	60,08	5 - 40

**Tableau 19 : Données physico-chimiques de la silice Z1165MP**

Par un calcul rapide de l'énergie surfacique de cohésion à partir des données du Tableau 19, celle-ci est estimée entre 0,544 J/m<sup>2</sup> et 4,35 J/m<sup>2</sup> pour la silice Z1165MP si la cohésion est exclusivement concernée par des liaisons hydrogènes. En ce qui concerne les autres silices de l'étude, on peut résolument envisager des valeurs similaires pour l'estimation des énergies surfaciques de cohésion. En effet, les données physico-chimiques de ces autres silices sont proches de celles de la Z1165MP.

Cette estimation de l'énergie surfacique de cohésion donne son ordre de grandeur. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que ces valeurs ne sont que des approximations. En effet,

nous avons ici seulement considéré des interactions via des liaisons hydrogènes entre les silices. Or, d'autres interactions telles que les forces de Van der Waals interviennent dans la cohésion des silices. Ces dernières sont représentées dans le chapitre 1 bibliographique et sont des interactions beaucoup plus faibles que les interactions induites par des liaisons hydrogène. Ainsi, l'intervalle d'énergie surfacique de cohésion réelle pour une silice doit être légèrement inférieur à celui calculé selon une méthode par approximation.

### 1.2.2 Estimation de l'énergie surfacique de cohésion via le module $Ge^\circ$

Sachant qu'on ne connaît pas exactement le nombre de groupements silanols par  $\text{nm}^2$  pour chacune des silices de l'étude et que les interactions de Van Der Waals interviennent aussi dans la cohésion des silices, l'énergie surfacique de cohésion ne peut être déterminée qu'à approximativement à partir de nos données physico-chimiques.

Or, le module  $Ge$  mesure la force du réseau de charge, il est donc relié à l'énergie surfacique de cohésion. Il faut cependant supprimer l'effet du caoutchouc lié, on utilisera donc une extrapolation du module  $Ge$  à un %BdR nul, nommée  $Ge^\circ$ , à partir de la corrélation entre le module  $Ge$  et le taux d'élastomère lié. Les relations suivantes décrivent le raisonnement définissant l'énergie surfacique de cohésion. À partir des résultats du chapitre 3, on peut considérer que le module  $Ge$  peut se mettre sous la forme suivante :

$$Ge = N.E \quad (23)$$

$E$  est l'énergie stockée au sein des interactions charge-charge (Joules).  $N$  est le nombre de particules de silice constituant le réseau de charge par unité de volume (en  $\text{m}^{-3}$ ). On rappelle que les particules créées correspondent ici à des agrégats de particules élémentaires de silice. Une dispersion en particules élémentaires est une illusion dans le cas de nos dispersions de silices.  $N$  est le nombre de contacts entre agrégats dans le nanocomposite par unité de volume. En fin de mélangeage  $N$  devient  $N_e$ .

$$Ge^\circ = N.E^\circ \quad (24)$$

$E^\circ$  est l'énergie d'interaction entre les agrégats de silice pour un taux d'élastomère lié nul dans le nanocomposite (Joules).  $Ge^\circ$  (en Pa ou  $\text{N/m}^2$ ) est le module  $Ge$  pour un taux d'élastomère lié nul.

$$E^o = S_{agrégats} * E_{\text{surfactive de cohésion}} \quad (25)$$

La surface d'un agrégat de silice intervenant dans le réseau de charge (en m<sup>2</sup>) est définie par  $S_{agrégat}$ . L'énergie surfactive de cohésion ( $E_{\text{surfactive de cohésion}}$  en J/m<sup>2</sup>) de la silice caractérise l'aptitude d'une silice à se lier avec d'autres silices environnantes via des interactions de Van der Waals ou des liaisons hydrogènes ou encore via des liaisons covalentes telles que des ponts siloxanes [CHO 04, PER 06, FRO 05, FRA 11]. Plus cette énergie est forte, plus les agrégats/agglomérats de silice seront cohésifs. Cette énergie doit être indépendante de la constitution du réseau de charge, c'est à dire que le type de percolation n'influence pas cette énergie. Cependant, le module  $Ge$  doit dépendre du mode d'arrangement des agrégats de silice. En première approximation, nous considérerons que les agrégats s'arrangent sous la forme d'un empilement compact. Le volume total d'un échantillon du nanocomposite peut être exprimé en fonction du nombre  $N$  d'agrégats ( $N_{agrégats}$ ) intervenant dans le réseau de charge, de leur volume ( $V_{agrégat}$ ) en m<sup>3</sup> et de la fraction volumique en charge  $f_{agrégat}$ .

$$V_{total} = \frac{N_{agrégats} \times V_{agrégat}}{f_{agrégat}} \quad (26)$$

Ce qui permet de définir à nouveau le nombre  $N$  de contacts entre les agrégats de silice :

$$N = \frac{f_{agrégat}}{V_{agrégat}} = \frac{N_{agrégats}}{V_{total}} \quad (27)$$

La surface spécifique (m<sup>2</sup>/g), à partir de la masse volumique  $\rho$  de la silice (g/cm<sup>3</sup>), aboutie à la relation suivante :

$$S_{spécifique}^{Si} = \frac{S_{agrégat}}{V_{agrégat} \times \rho_{agrégat}} \quad (28)$$

A partir des relations précédentes, une nouvelle expression du module de conservation  $Ge$  est obtenue :

$$Ge = \frac{N_{agrégats}}{V_{total}} \cdot (S_{agrégat} \cdot E_{\text{surfactive}}) \quad (29)$$

D'où l'expression d'une relation sur l'énergie surfacique de cohésion à partir du module  $G_e^0$ . Celui-ci correspond à la valeur du module de conservation  $G_e$  en l'absence d'élastomère physisorbé à la charge :

$$G_e^0 = f_{\text{agrégat}} \cdot S_{\text{spécifique}}^{\text{CTAB}} \cdot \rho_{\text{agrégat}} \cdot E_{\text{surfactive cohésion}} \quad (30)$$

Les données expérimentales connues dans le système chargé sont la fraction volumique de silice ( $f_{\text{Si}} = 0,159$ ), la masse volumique des particules élémentaires ( $2,13 \text{ g/cm}^3$ ) et la surface spécifique des agrégats mesurée par CTAB. En effet, les molécules de CTAB sont plus volumineuses que celles d'azote utilisée lors de la mesure de la surface spécifique au BET, ainsi la mesure obtenue en CTAB, qui est inférieure à celle obtenue en BET, correspond davantage à la surface spécifique des agrégats de silice et non pas à la surface spécifique des particules élémentaires. Finalement, il est aisé de relier ces données avec celles que nécessitent la relation 30. En considérant que les agrégats sont des amas de particules élémentaires compactées à la fraction  $\phi_{\text{max}}$ , on trouve ainsi que :

$$f_{\text{agrégat}} = \frac{f_{\text{Si}}}{\phi_{\text{max}}} \quad \text{et} \quad \rho_{\text{agrégat}} = \phi_{\text{max}} \cdot \rho_{\text{Si}} \quad (31)$$

La relation 30 devient alors :

$$G_e^0 = f_{\text{Si}} \cdot S_{\text{spécifique}}^{\text{CTAB}} \cdot \rho_{\text{Si}} \cdot E_{\text{surfactive cohésion}} \quad (32)$$

La fraction de compactage maximale  $\phi_{\text{max}}$  est de 0,6 dans le cas d'un arrangement compact de sphères dures.

Cette énergie surfacique de cohésion correspond à l'énergie accumulée par un ensemble d'agrégats dans le nanocomposite. Les valeurs trouvées pour chacune des silices étudiées en considérant un arrangement compact des silices sont exprimées dans le Tableau 20.



<b><i>Silices</i></b>	<b>Energie surfactive de cohésion (J/m<sup>2</sup>) <i>Calculée via Ge°</i></b>
<b>Z1115MP</b>	<b>0,128 ± 0,006</b>
<b>Z1165MP</b>	<b>0,428 ± 0,009</b>
<b>Si163</b>	<b>0,019 ± 0,009</b>
<b>Si153</b>	<b>0,105 ± 0,006</b>
<b>Si170</b>	<b>0,074 ± 0,004</b>
<b>Si177</b>	<b>0,063 ± 0,005</b>
<b>Si200</b>	<b>0,163 ± 0,008</b>

**Tableau 20 : Valeurs des énergies surfactives de cohésion pour chacune des silices**

L'énergie surfactive de cohésion dépend du type de silice. Les valeurs sont comparables avec celles trouvées par Boudimbou [BOU 11] en appliquant le modèle des coques minces et en supposant que l'épaisseur des coques est fixe. Ces valeurs correspondent à l'ordre de grandeur estimé précédemment lorsque nous avons considéré les liaisons hydrogènes. Boudimbou a récemment trouvé une valeur de 0,08 J/m<sup>2</sup> (épaisseur de 3 microns) pour la Z1115MP et 0,09 J/m<sup>2</sup> (épaisseur de 6 microns) pour la Z1165MP, mais ces résultats concernaient une microsphère de silice isolée dans la matrice SBR. Le type de silice influence les énergies d'interactions charge-charge (cohésion) puisqu'elles ont des propriétés physico-chimiques de surface différentes.

### ***1.2.3 Discussion sur les énergies surfactive de cohésion***

Les énergies surfactives de cohésion sont déterminées pour chacun des taux de cisaillement disponibles pour des mélanges réalisés entre 25 et 80 rpm. L'objectif est ici de déterminer si une variation du taux de cisaillement influence les interactions charge-charge et la structuration du réseau de charge, sachant que l'énergie surfactive de cohésion est indépendante de la constitution du réseau de charge.

<b><i>Z1115MP</i></b>	<b>Energie surfactive de cohésion (J/m<sup>2</sup>) calculée via Ge°</b>
<b>25 rpm</b>	<b>0,023 ± 0,006</b>
<b>50 rpm</b>	<b>0,128 ± 0,008</b>
<b>80 rpm</b>	<b>0,437 ± 0,009</b>

**Tableau 21 : Valeurs des énergies surfactive de cohésion à différents taux de cisaillement**

Il est observé que les énergies surfactives de cohésion diffèrent selon le taux de cisaillement (Tableau 21) à partir de notre calcul de l'énergie surfactive de cohésion via le module Ge°. Ce constat n'est pas cohérent avec la définition de l'énergie surfactive de cohésion car celle-ci doit être constante pour une silice donnée et indépendante du taux de cisaillement. Les valeurs du Tableau 21 dépendent du taux de cisaillement. Or, selon la relation 32 définissant l'énergie surfactive de cohésion, il s'agit d'une anomalie. Par conséquent, nous allons tenter de déterminer quelle variable de la relation 32 dépend du taux de cisaillement.

A partir des résultats obtenus dans le Tableau 18 (mesure de la surface d'adsorption  $S_{mol}$  en fonction du taux de cisaillement), il est observé que le paramètre  $S_{mol}$  n'est pas influencé par une modification des rpm. Les modifications des rotations par minute ont un effet sur la cinétique de désagglomération, mais contre elles n'influencent pas la taille finale des agrégats (cf. analyse MET chapitre 3). Il est établi que la fraction volumique et la masse volumique de la silice sont des constantes. Le paramètre des relations 30 ou 32 qui dépend du taux de cisaillement n'est pas la surface spécifique. C'est donc le module Ge° qui dépend du taux de cisaillement et qui est influencé par le réseau de charge. Par conséquent, si le taux de cisaillement est modifié via une variation des rpm, alors le réseau de charge se structure différemment. Le module Ge traduit la structuration du réseau de charge (interactions charge-charge) et il dépend de plusieurs paramètres :

- ✓ la surface spécifique des charges,
- ✓ la quantité N de contacts entre les agrégats constituant le réseau de charge,
- ✓ l'énergie E d'interaction entre les agrégats constituant le réseau de charge,

Globalement, le module  $Ge^\circ$  peut être déterminé en considérant l'arrangement des agrégats de la silice selon deux modes différents. Ceux-ci peuvent être définis comme un arrangement compact de clusters d'agrégats (Figure 94) ou un arrangement fractal d'agrégats formant un réseau de charge (Figure 95), travaux de Kluwe et Heinrich [KLU 03, HEI 02].

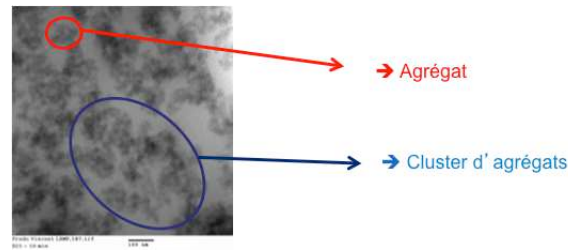


Figure 94 : MET, Différenciation entre agrégat et cluster d'agrégats, silice Z1165MP

À partir du cliché photographique de la Figure 94 réalisé en microscopie électronique à transmission, une définition rapide d'un agrégat et d'un cluster d'agrégat est donnée : le cluster d'agrégats correspond à un ensemble d'agrégats.

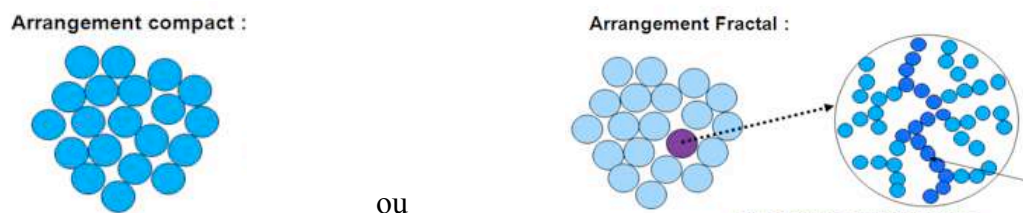


Figure 95 : Schéma représentant le type d'arrangement des silices : fractal ou compact

Soit le module  $Ge$  est gouverné par un arrangement compact de clusters d'agrégats (cas du calcul de l'énergie surfacique de cohésion via le module  $Ge^\circ$ ), soit le module  $Ge$  provient de l'arrangement fractal des agrégats. Jusqu'ici un arrangement compact entre les clusters d'agrégats a été considéré. Dans le cas d'un arrangement compact des clusters, il y a beaucoup de contacts  $N$  entre ces derniers, alors qu'il y a moins de contacts  $N$  entre les agrégats si on considère l'arrangement fractal.

### Effet du taux de charge :

Les énergies surfaciques de cohésion et les surfaces d'adsorption  $S_{mol}$  sont déterminées à différents taux de charge, à partir du calcul direct. L'effet du taux de charge sur les paramètres

élémentaires complète la discussion précédente concernant le calcul de l'énergie surfacique de cohésion à différents taux de cisaillement. Les résultats sont présentés dans Tableau 22.

Lors du chapitre 3, à partir des observations réalisées en microscopie électronique à transmission, il a été observé l'existence d'un seuil de percolation aux alentours de 25% massique de silice. Le calcul de la surface de silice accessible par le SBR est réalisé en prenant pour valeur de  $S_{mol}$  la valeur trouvée précédemment pour un mélange à 30% massique :  $S_{mol} = 96 \text{ nm}^2$ . Le taux de charge est supérieur à celui correspondant au seuil de percolation. Précédemment, il a aussi été démontré que le taux de cisaillement n'influence pas le paramètre  $S_{mol}$ .

<b><u>Z1165MP</u></b>  (influence du taux de charge)	<b>Surface d'adsorption du SBR :  <math>S_{mol} \text{ (nm}^2\text{)}</math></b>	<b>Energie surfactive de cohésion  (J/m<sup>2</sup>) calculée via Ge°</b>
<b>20%</b>	<b>131 ± 8</b>	<b>0,005 ± 0,004</b>
<b>25%</b>	<b>105 ± 9</b>	<b>0,013 ± 0,007</b>
<b>30%</b>	<b>96 ± 7</b>	<b>0,428 ± 0,008</b>
<b>35%</b>	<b>94 ± 6</b>	<b>0,861 ± 0,009</b>

**Tableau 22 : Valeurs des paramètres élémentaires, influence du taux de charge, silice Z1165MP**

Le paramètre élémentaire ( $S_{mol}$ ) correspondant aux interactions charge-matrice est analysé et les valeurs de ce paramètre  $S_{mol}$  sont présentées en fonction du taux de charge dans la Figure 96.

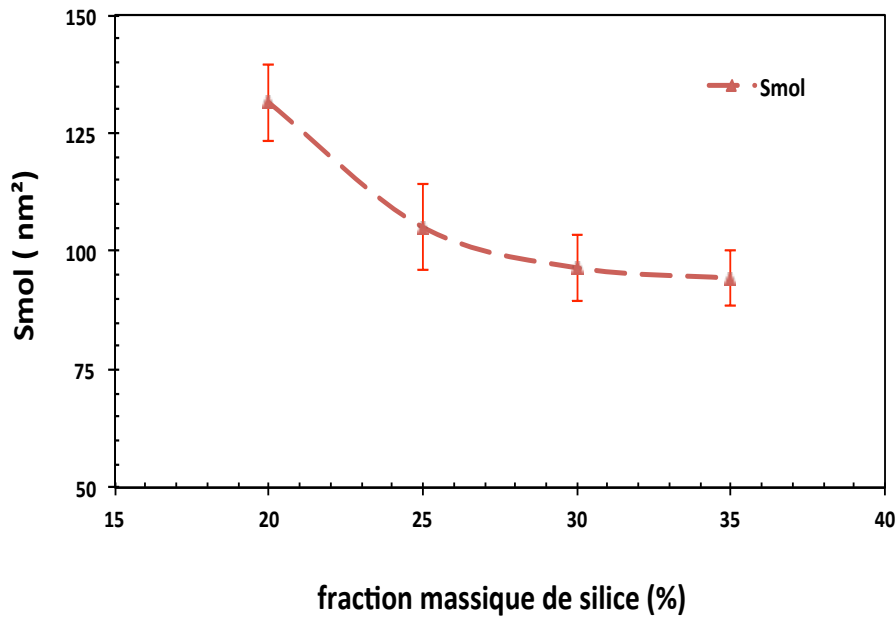
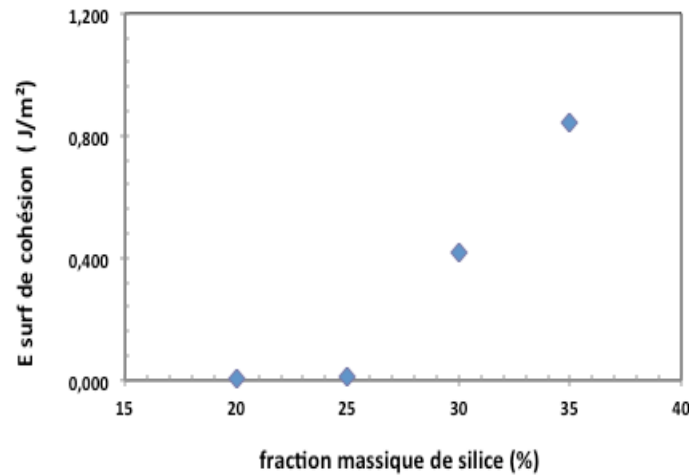


Figure 96 : Evolution du  $S_{mol}$ , influence du taux de charge, silice Z1165MP

D'après le Tableau 22 et la Figure 96, on observe que le paramètre  $S_{mol}$  diminue pour les taux de charge inférieurs à 25%, puis le  $S_{mol}$  est constant pour des taux de charge supérieurs à 25%. Le paramètre devient constant à environ 95 nm pour les forts taux de charge (30 et 35%). Cela prouve que la silice a été dispersée à son maximum pour ces taux forts. Dans le cas où la surface  $S_{mol}$  est minimale, la corrélation avec l'analyse MET du chapitre 3 montre aussi que les agrégats de silice ne peuvent pas être plus petits. Dans ce cas précis d'un  $S_{mol}$  voisin de 95 nm<sup>2</sup>, la ruïture est à son maximum et le SBR s'est adsorbé au maximum sur la surface disponible. La corrélation de ces résultats avec ceux des analyses réalisées en MET confirme cette idée de seuil de percolation. La taille des agrégats est plus importante si le taux de charge est inférieur au seuil de percolation.

Le deuxième paramètre élémentaire étudié en fonction du taux de charge dans le Tableau 22 est l'énergie surfacique de cohésion calculée en considérant un arrangement compact des silices. Cette énergie est étudiée avec attention dans le but de rendre les évolutions des interactions charge-charge avec le taux de charge, notamment l'effet de la fractalité. On représente l'évolution de  $E_{\text{surf}} \text{ d'énergie de cohésion}$  en fonction du taux de charge dans la Figure 97.



**Figure 97 : Evolution de l'énergie surfacique de cohésion en fonction du taux de Z1165MP**

Ce graphique de la Figure 97 confirme l'hypothèse précédente qui admettait une dépendance des interactions charge-charge à la fraction volumique des silices dans le système chargé. En effet, il est observé que l'énergie surfacique de cohésion calculée selon le calcul via  $Ge^\circ$  n'est pas indépendante du taux de charge. Si le taux de charge est inférieur à 25%, nous sommes dans le cas d'un système chargé en dessous du seuil de percolation et les interactions charge-charge sont plus faibles et moins nombreuses car le nombre de contacts entre les agrégats est plus faible. Ces résultats tendent à montrer que l'arrangement des agrégats devient fractal si le taux de charge augmente au delà de 25% massique (seuil de percolation). Cela signifie que le calcul de l'énergie surfacique de cohésion via le calcul direct ne doit plus être valable pour des taux de charges trop importants.

Ici, nous allons raisonner afin de déterminer pour quel taux de charge notre relation du calcul via le module  $Ge^\circ$  fournit la véritable énergie surfacique de cohésion. Plus le taux de charge augmente et plus le réseau de charge devient fractal et plus le nombre de contacts augmente. A l'inverse, pour les taux de charge trop faible, le réseau de charge est inexistant, donc l'énergie surfacique de cohésion ne peut pas être déterminée puisque les interactions charge-charge sont inexistantes. Finalement, on considère que la valeur de l'énergie surfacique de cohésion est calculée via le calcul direct pour une valeur du taux de charge correspondant au seuil de percolation. Par conséquent, l'énergie surfacique de cohésion vaut environ  $0.01 \text{ J/m}^2$  pour la silice Z1165MP. Lors de l'analyse des résultats obtenus en MET, on a conclu à un taux de charge critique entre 20 et 25% dans le cas de la silice Z1165MP mélangée selon nos conditions opératoires (50 r/m, 130°C). Un taux de charge faible donne des  $R_n$  d'environ 130 nm alors qu'un taux de charge fort donne un  $R_n$  d'environ 45 nm.

En conclusion, le taux de charge a une influence sur la structuration du réseau de charge (fractalité) et sur la surface d'adsorption  $S_{mol}$  du SBR à la charge. On retient aussi que le module  $G_e$  dépend du mode d'arrangement des agrégats au sein du réseau de charge ; lui-même influencé par les conditions opératoires telles que le taux de charge ou le taux de cisaillement. La meilleure méthode pour déterminer l'énergie surfacique de cohésion est de se placer proche du seuil de percolation afin de s'affranchir de l'effet du taux de charge sur l'arrangement des agrégats au sein du réseau de charge. Ainsi, la relation (32) reste valide au seuil de percolation et permet d'obtenir les vraies valeurs de l'énergie surfacique de cohésion. Néanmoins, dans la suite du document, nous ferons une comparaison des énergies surfaciques de cohésion à partir des valeurs obtenues à 30% massique de silice, dont l'ordre de grandeur est convenable. Le but étant simplement un classement des silices selon leurs propriétés physico-chimiques et non pas la détermination exacte de l'énergie surfacique de cohésion.

### 1.3 Corrélation entre paramètres élémentaires de la dispersion pour les silices

Les valeurs des paramètres élémentaires de dispersion  $k$ ,  $S_{mol}$  et  $E_{\text{surfacique cohésion}}$  qui ont été déterminées précédemment sont répertoriées dans le Tableau 23.

<b><i>Silices</i></b>	Surface d'adsorption du SBR sur la silice <b><math>S_{mol}</math></b> (nm <sup>2</sup> )	Energie surfacique de cohésion (J/m <sup>2</sup> )  <i>Calculée via <math>G_e</math></i>	Constante <b><math>k</math></b> (en s <sup>-1</sup> ) de l'adsorption du SBR à la charge
<b>Z1115MP</b>	<b>101 ± 6</b>	<b>0,128 ± 0,006</b>	<b>0.10</b>
<b>Z1165MP</b>	<b>96 ± 4</b>	<b>0,428 ± 0,009</b>	<b>0.10</b>
<b>Si163</b>	<b>116 ± 6</b>	<b>0,019 ± 0,009</b>	<b>0.15</b>
<b>Si153</b>	<b>108 ± 4</b>	<b>0,105 ± 0,006</b>	<b>0.11</b>
<b>Si170</b>	<b>137 ± 6</b>	<b>0,074 ± 0,004</b>	<b>0.07</b>
<b>Si177</b>	<b>135 ± 6</b>	<b>0,063 ± 0,005</b>	<b>0.08</b>
<b>Si200</b>	<b>119 ± 5</b>	<b>0,163 ± 0,008</b>	<b>0,09</b>

Tableau 23 : Valeurs des paramètres élémentaires de la dispersion, toutes les silices

Selon le Tableau 23, il existe une influence du type de silice utilisée sur la dispersion puisque les résultats obtenus évoluent en fonction de la silice. Les variations des paramètres élémentaires peuvent être corrélées avec des paramètres physico-chimiques intrinsèques aux silices tels que le mode et le pH de fabrication (cf. données des silices au chapitre 2).

Les graphiques de la Figure 98 montrent les évolutions de l'énergie surfacique de cohésion ou de la surface d'adsorption  $S_{mol}$  en fonction du pH de rééparation de la silice.

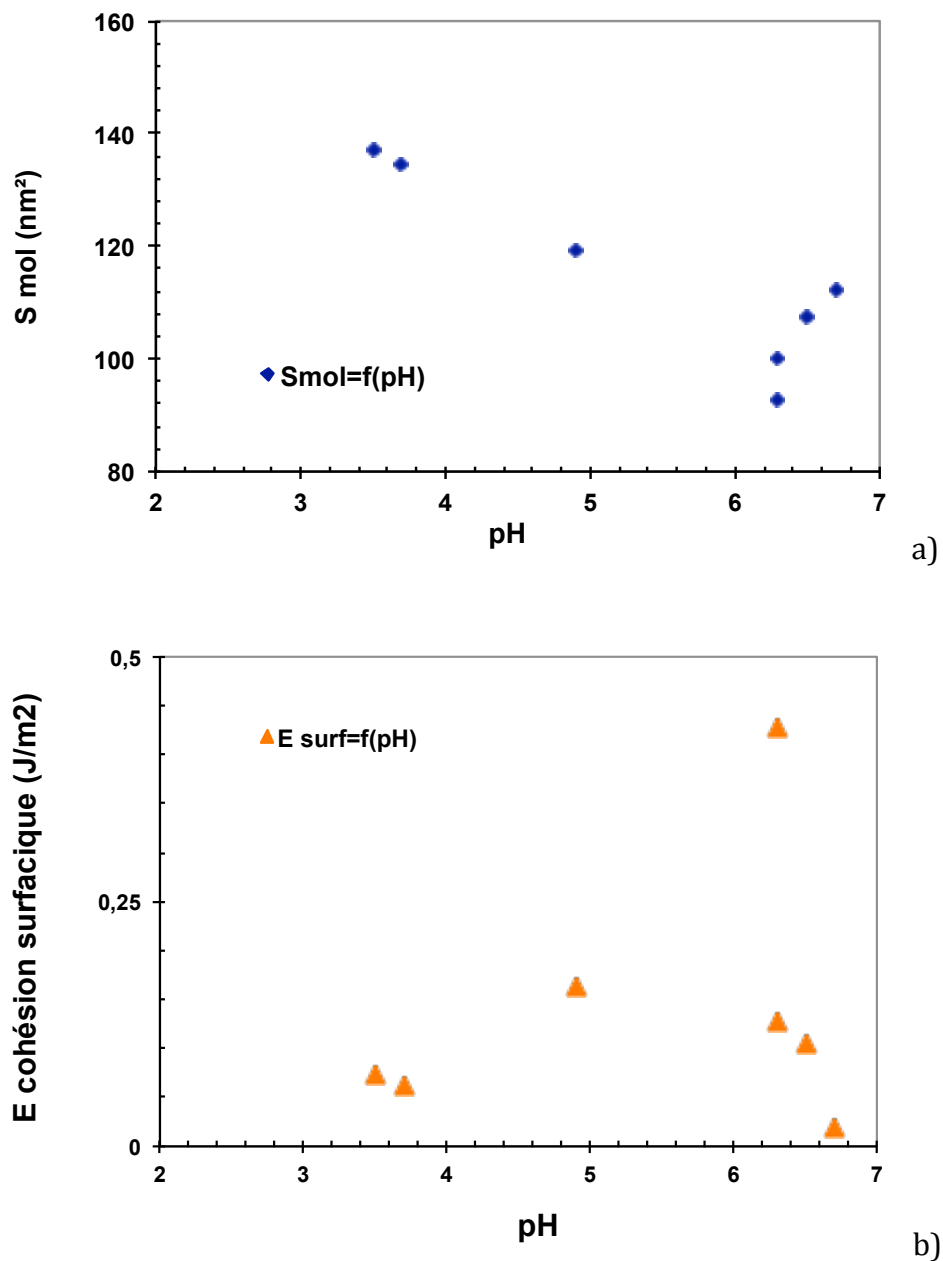


Figure 98 : Influence du pH sur  $S_{mol}$  (a) et  $E_{surfacique cohésion}$  (b)



Il est observé que le  $\text{pH}$  utilisé lors de la réaration des silices chez Rhodia a une influence directe sur la surface d'adsorption du SBR à la silice. Un  $\text{pH}$  faible lors de la réaration de la silice permet une augmentation de la surface de contact ( $S_{\text{mol}}$ ) d'une molécule de SBR.

Il faut savoir que l'interaction dominante entre les agrégats de silice sans agent de couplage et le SBR est plutôt du type hydrodynamique [BOK 05, BOK 01] et qu'elle n'est pas directement liée aux groupements silanols. Par contre ces derniers ont une influence sur la modification générale de la surface de silice, d'où la dépendance du paramètre  $S_{\text{mol}}$  au  $\text{pH}$ . La silice a tendance à former un solide réseau silice-silice à cause d'un mauvais mouillage par la matrice polymère.

Par contre, le  $\text{pH}$  n'est pas un paramètre d'ordre 1 dans le contrôle des énergies surfaciques de cohésion, selon la Figure 98 b). Nous pouvons faire l'hypothèse que ces dernières peuvent être notamment influencées par la morphologie de la surface de la silice (porosité physique).

Les propriétés physico-chimiques des silices ont un rôle majeur dans l'organisation des interactions charge-charge et charge-matrice. Par exemple, changer les paramètres physico-chimiques de la silice peut entraîner des changements importants dans la dispersion (efficacité et scénario). Les paramètres élémentaires de dispersion sont des outils adéquats afin de caractériser la dispersion. Ils permettent d'obtenir des données supplémentaires aux données obtenues dans le chapitre 3. Ces nouvelles données ne dépendent pas directement de la surface spécifique. Ces résultats sont donc intéressants afin de caractériser et de comparer les résultats entre eux.

## 2. Fractalité d'un système chargé

### 2.1 Définition de la dimension fractale des systèmes chargés

Les charges de silice ou de noir de carbone dont les structures sont invariantes par dilatation d'échelle peuvent être décrites par la théorie des fractales [HOR 92]. Le paragraphe précédent et le chapitre bibliographique ont mis en évidence l'influence de la dimension fractale sur le réseau de charge. On suppose en effet que les agrégats du système chargé sont arrangés selon un arrangement fractal. Cette partie de l'étude va chercher à définir la dimension fractale du système chargé.

Selon une définition tautologique, un objet fractal est un objet dont chaque élément est aussi un objet fractal. Un objet fractal possède au moins l'une des caractéristiques suivantes : soit il a des détails similaires à des échelles arbitrairement petites ou grandes, soit il est trop irrégulier pour être décrit efficacement selon des caractéristiques géométriques traditionnelles, soit il est exactement ou statistiquement autosimilaire, c'est-à-dire que le tout est semblable à une de ses parties. De façon imagée, les fractales se caractérisent par une sorte de dimension non-entière. Pour tout objet fractal, le nombre  $N$  de parties similaires à l'échelle  $R$  de l'objet est donné par la relation :

$$N(R) = \left( \frac{R}{r} \right)^{D_f} \quad (33)$$

Où  $R$  est la taille de l'objet,  $r$  celle de la partie similaire et  $D_f$  est la dimension fractale avec  $1 \leq D_f \leq 3$ . La densité en nombre de parties de l'objet s'écrit alors  $d = N(R)/R^3$  est proportionnelle à  $(R/r)^{(D_f)-3}$ . De même, la masse volumique varie comme  $(R/r)^{(D_f)-3}$  : elle diminue quand l'échelle d'observation  $R$  augmente. Généralement, la dimension fractale peut être mesurée par les deux méthodes citées, ou par adsorption de gaz (BET). Le facteur  $r^2$  apparaît alors comme étant la surface de la molécule qui s'adsorbe [LEG 98]. La dimension fractale renseigne sur la complexité des objets et a été utilisée pour simuler les modèles d'aggrégation des parties. Pour les grandes échelles d'observation, le matériau perd son caractère fractal et sa masse volumique correspond à la masse volumique apparente et devient constante. Il existe donc une échelle de corrélation au-delà de laquelle l'objet ne peut plus être considéré comme fractal. Cette échelle est déterminée soit en suivant l'évolution de la masse en fonction de la taille des objets (microscopie à effet tunnel ou à force atomique), soit en suivant l'évolution du nombre des parties en fonction de leur taille à différentes échelles (diffusion de la lumière) [FRE 86]. Ici, nous adopterons un nouveau mode de suivi de la fractalité basé sur la compétition entre les interactions charge-charge et charge-matrice.

La fractalité des systèmes chargés a récemment été étudiée par plusieurs auteurs [MEL 02, JOU 02]. Selon les travaux de Kluwe et Heinrich sur la dimension fractale des réseaux de charges, le taux d'élastomère lié (interaction charge-matrice) ainsi que les interactions charge-charge ont un effet direct sur le module élastique  $G'$  [KLU 03, HEI 02]:

$$G' \cong G_p \left( \frac{(d + 2\Delta)^3 - 6d\Delta^2}{d^3} \varphi \right)^{\frac{3+d_{f,B}}{3-d_f}} \quad (34)$$

Du point de vue rhéologique, l'impact de la relation est valable lorsque la fraction volumique  $\varphi$  est supérieure à la fraction volumique nécessaire pour obtenir un réseau de charge (seuil de percolation). Il s'agit d'une loi puissance.  $G'$  est le module moyen associé aux différentes sortes de déformations angulaires entre les articles de silice,  $d_f$  est la dimension fractale du système chargé,  $d_{f,b}$  caractérise la structure fractale des agrégats,  $\Delta$  est l'épaisseur de la couche d'élastomère lié,  $d$  est le diamètre d'un agrégat de silice. Selon les travaux de P.Mélé [MEL 02],  $d$  vaut environ 45 nm pour la Z1165MP à partir de mesure réalisées en MET. A titre de comparaison, Leblanc [LEB 01] explique aussi dans la littérature que l'épaisseur de la couche d'élastomère lié n'excède pas 8 nm sur des charges noir de carbone. Il est écrit que la dimension fractale des agrégats de silice ( $d_{f,b}$ ) vaut entre 2 et 2,2 et que l'épaisseur  $\Delta$  de Bound Rubber pour 30% massique de charge Z1165MP vaut environ 5 nm [MEL 02].

Le coefficient  $\alpha$  relié à la fractalité du système est défini par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{3+d_{f,B}}{3-d_f} \quad (35)$$

Ce coefficient  $\alpha$  vaut en général 3.5 selon Kluwe pour un arrangement fractal d'agrégats. Les travaux de Kluwe et Heinrich [KLU 03, HEI 02] ont mis en évidence l'influence de la fraction volumique des charges sur la dimension fractale d'un système chargé. Afin de déterminer la dimension fractal  $d_{f,b}$ , il faut calculer le coefficient  $\alpha$  lui même déterminé à partir d'essais réalisés en modifiant le taux de charge et selon la relation suivante :

$$\text{Log } G' = \alpha * \log \varphi + K \quad (36)$$

Cette relation est associée aux travaux de Kluwe et Heinrich [KLU 03, HEI 02] et nous permet de déterminer le coefficient  $\alpha$  associé à la fractalité du système chargé.

## 2.2 Détermination de la dimension fractale

Nous choisissons de nous intéresser aux modules  $G_{\max}$  obtenus dès la fin de la phase de désagglomération de la silice. Ces modules  $G_{\max}$  dépendent des différents taux de charge. Cela va nous permettre de tracer et d'obtenir une corrélation à l'aide de la relation 36. Le graphique de la Figure 99 montre l'évolution du module  $G_{\max}$  en fonction de la fraction volumique de silice Z1165MP et permet l'évaluation du coefficient  $\alpha$  associé à la fractalité du système chargé. Par la même occasion, cela permet une première estimation de la dimension fractale.

Selon la Figure 99, le module  $G_e$  augmente avec le nombre de contacts  $N$  entre les agrégats, sachant que ce nombre  $N$  augmente avec la fraction volumique des charges.

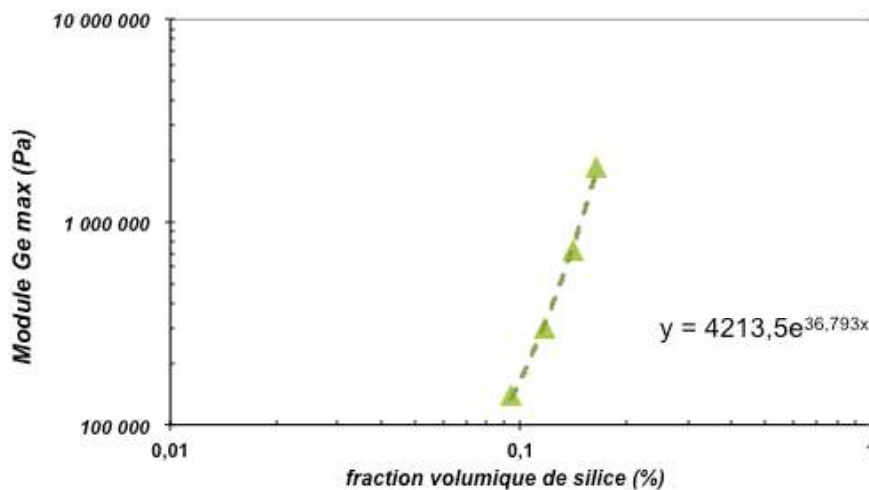


Figure 99 : Corrélation entre le module  $G_e$  et la fraction volumique

Le graphique de la Figure 99 montre que le module varie avec la fraction volumique selon une loi puissance décrite par la relation 36. On trouve ici que le coefficient directeur  $\alpha$  vaut 16,4.

En prenant  $d_{f,b} = (2,1 \pm 0,1)$  [MEL 02] comme la dimension fractale des agrégats de silice, le calcul de la dimension fractale  $d_f$  du système chargé (arrangement fractal d'agrégats) abouti à une valeur de  $(2,7 \pm 0,1)$ . Cette valeur est une estimation de la dimension fractale du réseau de charge à la fin de l'étape de rupture de la silice. Néanmoins, Horwatt, Legrand et leurs collègues ont conclu que l'agrégation par collage d'agrégats conduit à des agrégats dont la dimension fractale est de 1,78 [LEG 98, HOR 92]. Enfin, selon Rouw [ROU

89], la dimension fractale d'un réseau de charge de silice est respectivement de 2,1 et selon Freltoft [FRE 86] la dimension fractale des articles sèches de silices est de 2,6 après une mesure en diffusion de neutron (neutron scattering). Toutes ces valeurs sont différentes puisqu'elles dépendent du type de silice utilisées et de la façon dont elles ont été assemblées. Ainsi, il est difficile de comparer les valeurs trouvées dans la littérature avec celle trouvée expérimentalement via le module  $G_{\max}$ .

De plus, l'absence de la dimension fractale à partir du module  $G_{\max}$  est trompeuse puisqu'elle ne prend pas en compte l'épaisseur de la couche de Bound Rubber et son éventuel impact sur le réseau de charge. En effet, le module  $G$  mesuré est ici attribué à des temps courts de mélange pour lesquels le taux d'élastomère lié n'est pas maximal. Kluwe [KLU 03] indique que cette épaisseur de la couche de SBR adsorbée peut éventuellement déstructurer le réseau de charge à partir d'un certain degré de greffage de SBR à la charge, c'est à dire que la percolation n'est plus assurée lorsque le taux d'élastomère lié est proche de son maximum. Nous allons vérifier cela en déterminant la dimension fractale du réseau de charge en fonction du taux d'avancement de la hysorption du SBR à la charge. Pour cela, nous travaillerons sur des mélanges similaires entre le SBR et la silice à des taux de charge supérieurs ou égales au seuil de percolation : 25%, 30% et 35% massique. Trois silices sont étudiées : Z1165MP, Z1115MP et Si200.

Le module  $G$ , pour chacun des taux de charges, est mesuré pour plusieurs taux d'avancement de la hysorption du SBR à la charge. Ce dernier est déterminé selon le rapport entre le taux d'élastomère lié à un temps de mélange et le taux d'élastomère lié maximal au temps longs de mélange.

En suivant de la relation 36, la Figure 100 montre le tracé des corrélations obtenues entre le module  $G$  et la fraction volumique, à différents taux d'avancement de la hysorption du SBR à la charge, c'est à dire en fonction du temps de mélange.

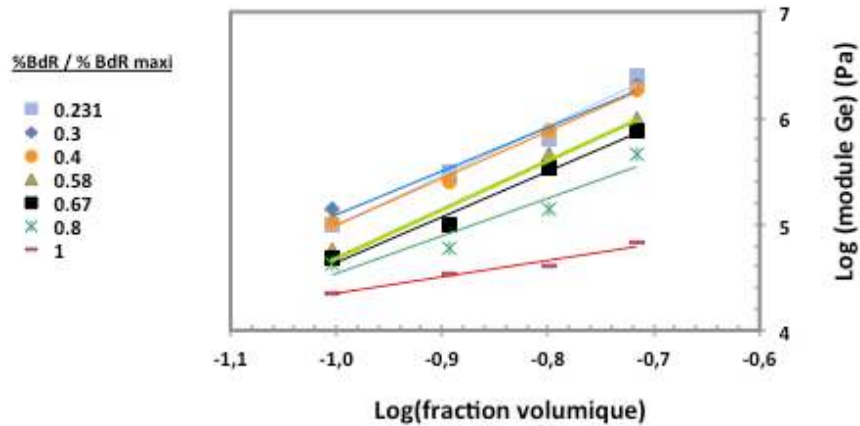


Figure 100 : Variation du coefficient  $\alpha$  relié à la fractalité avec la fraction volumique, Z1165MP

Le coefficient  $\alpha$  associé à la fractalité est déterminé comme étant le coefficient directeur des droites obtenues dans la Figure 100.

Le coefficient  $\alpha$  est alors tracé en fonction du taux d'avancement de la greffage du SBR à la charge (Figure 101). À partir de ce coefficient  $\alpha$ , nous sommes désormais capable d'estimer la dimension fractale d'un système chargé.

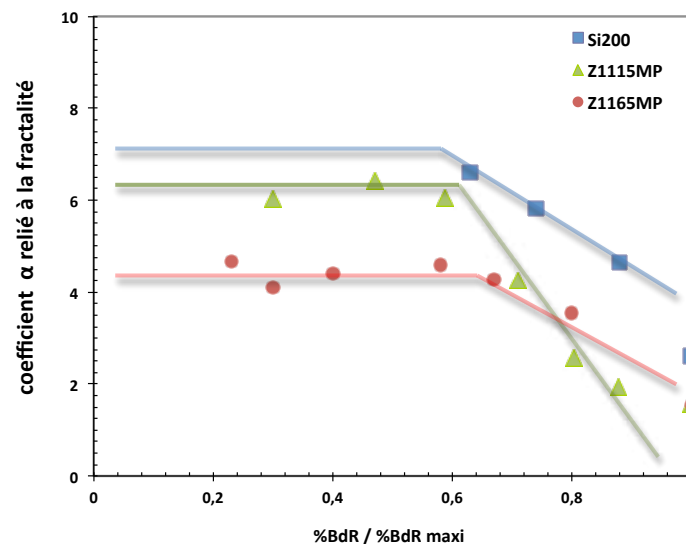


Figure 101 : Mesure du coefficient  $\alpha$  relié à la fractalité au cours du mélangeage

Le coefficient  $\alpha$  associé à la fractalité du système chargé est constant pour les faibles taux d'avancement de greffage du SBR à la charge (Figure 101). Par contre, lorsque le taux d'avancement du Bound Rubber excède 70%, il est observé une chute du coefficient  $\alpha$ . Cela

nous permet de conclure que la fractalité et la structure du réseau de charge sont constants jusqu'à environ 70 % du taux d'avancement du Bound Rubber. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'excès de Bound Rubber (au delà de 70% d'avancement de l'hyssorption du SBR à la charge) réduit considérablement les interactions charge-charge. Si bien qu'une rupture du réseau de charge est observée au-delà de 70% d'avancement du greffage par l'hyssorption du SBR : la percolation entre les agrégats n'est plus assurée. Par conséquent, la corrélation entre le module  $G_e$  et le taux d'élastomère lié à la charge est valable dans certaines conditions. Premièrement, le temps de mélange des essais réalisés doit être supérieur au temps caractéristique du module  $G_{e_{max}}$  puis, deuxièmement, ce temps de mélange doit être inférieur au temps correspondant à 70% du taux d'avancement de la l'hyssorption du SBR à la charge ( $t_{G_{e_{max}}} < t < t_{70\%BdR}$ ).

En résumé, pour les temps longs de mélangeage (taux d'avancement de la l'hyssorption supérieur à 0,7) la dispersion de la silice dans la matrice n'est plus fractale puisque le réseau de charge est fortement modifié par les interactions charge-matrice présentes en grande quantité.

Les dimensions fractales sont déterminées pour les trois silices étudiées à partir des valeurs des coefficients  $\alpha$  estimés via les valeurs des plateaux observables pour chacune des silices, sur la Figure 101. Ces valeurs constantes des coefficients  $\alpha$  sont entre 20% et 70% d'avancement du taux d'élastomère lié.

<i>silice</i>	<i>Z1115MP</i>	<i>Z1165MP</i>	<i>Si200</i>
Coefficient $\alpha$ estimé (valeur du plateau)	$\approx 6,2$	$\approx 4,5$	$\approx 6,7$
Dimension fractale $d_f$ du réseau de charge	$2,2 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$

**Tableau 24 : Dimension fractale estimée pour chacune des silices étudiées**

Premièrement, en étudiant les résultats obtenus pour les dimensions fractales des silices étudiées (Tableau 24), on observe que les deux silices industrielles ont des valeurs différentes. Cela traduit les différences observées précédemment dans les scénarios et cinétiques de dispersion de ces deux silices. Les valeurs sont conformes à celles déterminées dans la littérature.

Concernant la silice Z1165MP, la valeur de la dimension fractale à  $G_{e_{max}}$  ( $d_f = 2,7 \pm 0,1$ ) est bien supérieure à celle calculée ci-dessus. Cela peut être expliqué par le fait que la structure du réseau de charge est moins bonne à  $G_{e_{max}}$  puisque le taux d'élastomère lié est minimal dans le cas d'une dispersion maximale (fin de la dispersion) et les agrégats n'ont pas débuté leur arrangement afin de former le réseau de charge. Une dimension fractale plus élevée traduit une complexité plus faible des objets formant le réseau de charge alors qu'une dimension fractale importante peut signifier une meilleure structuration du réseau de charge si on se réfère à la définition de la dimension fractale.

### 2.3 Calcul des paramètres élémentaires de dispersion en considérant l'arrangement fractal

Dans cette partie de l'étude, le calcul des énergies surfaciques de cohésion est réalisé en considérant un arrangement fractal des agrégats de silice (Figure 95 et Tableau 25). Cela permet la comparaison avec l'approche précédente qui considérait un arrangement compact d'agrégats. Cette nouvelle approche pour déterminer l'énergie d'interaction entre charges est censée préciser le calcul de l'énergie surfacique de cohésion.

Afin de rendre compte l'arrangement fractal de la silice au sein du réseau de charge, il est possible de réaliser le lien entre les travaux de Kluwe et Heinrich [KLU 03, HEI 02] avec ceux de notre méthode de calcul de l'énergie surfacique de cohésion via le module  $G_e^\circ$ . Ce calcul de l'énergie surfacique de cohésion qui prend en compte la fractalité du système chargé est défini par la relation suivante :

$$G_e^\circ = \left( \frac{f_{Si}}{\phi_m} \right)^{\frac{3+d_{f,B}}{3-d_f}} \cdot S_{spécifique}^{Si} \cdot \rho_{Si} \cdot E_{surfactive\ cohésion} \quad (37)$$

Le coefficient  $\alpha$  relié à la fractalité intervient alors dans l'expression de l'énergie surfacique de cohésion. Sa valeur déterminée précédemment est rappelée pour la silice Z1165MP :  $\alpha \approx 4,5$ .

Les valeurs des énergies surfaciques de cohésion en considérant l'effet de la fractalité du système chargé sont présentées dans Tableau 25. Ces énergies montrent qu'elles ne sont pas



du tout du même ordre de grandeur que celles déterminées via le calcul direct ou de celles estimées en considérant les interactions entre charges via des liaisons hydrogènes.

<b><i>Silices</i></b>	<b>Energie surfacique de cohésion (J/m<sup>2</sup>) en considérant l'arrangement fractal</b>
<b>Z1115MP</b>	<b>302</b>
<b>Z1165MP</b>	<b>84</b>
<b>Si163</b>	<b>3</b>
<b>Si153</b>	<b>21</b>
<b>Si170</b>	<b>13</b>
<b>Si177</b>	<b>96</b>
<b>Si200</b>	<b>775</b>

**Tableau 25 : Energies surfaciques de cohésion, calculées en considérant l'arrangement fractal**

Bien que ces valeurs permettent une comparaison des silices entre elles, on peut conclure que ces énergies sont beaucoup trop importantes par rapport aux énergies calculées via le calcul direct ou estimées précédemment en considérant les liaisons hydrogènes. Cela peut être discuté par le fait que la relation de Kluwe ne prend pas en compte l'évolution du taux d'élastomère lié en fonction du temps de mélange ou qu'il néglige mal l'arrangement des agrégats en fonction des conditions opératoires.

A partir de ces résultats du Tableau 25, en combinant la relation de Kluwe et celle que nous avons définie pour calculer l'énergie surfacique de cohésion en considérant un arrangement fractal, nous pouvons calculer un facteur correctif à appliquer sur la relation 35.

$$\left( \frac{f_{Si}}{\phi_m} \right)^{\frac{3+d_{f,B}}{3-d_f}} \cdot S_{spécifique}^{Si} \cdot \rho_{Si} \cdot E_{surfactive\ cohésion} = Gp \left( \frac{(d+2\Delta) - 6d\Delta^2}{d^3} \varphi \right)^{\frac{3+d_{f,B}}{3-d_f}} \quad (38)$$

On trouve finalement que les valeurs des énergies surfaciques de cohésion déterminées précédemment, en considérant l'arrangement fractal, sont à diviser par 10 environ pour une majorité de silices. Pour une majorité de silices, les valeurs restent bien trop fortes par rapport à l'estimation de ces énergies. Cela laisse donc sous entendre que le modèle de Kluwe est à discuter. L'objectif restant la détermination de l'énergie surfacique de cohésion indépendante des conditions opératoires et tenant correctement en compte l'arrangement des agrégats au sein du réseau de charge.

### 3. Modélisation de l'évolution du module $Ge(t)$

Lors du chapitre 3, les variations du module  $Ge(t)$  ont été présentées en fonction du temps de mélangeage. Ces évolutions ont fait l'objet d'une étude détaillée afin de comprendre les scénarii et la cinétique de dispersion. Dans ce paragraphe, nous allons chercher à comprendre et à modéliser l'évolution du module  $Ge$  au cours du temps de mélangeage puis les différents modes de rupture des silices sont comparés.

Lors de ces études, la fraction massique de la silice sera 30% et les températures de mélanges à 130°C. Le protocole de mélangeage reste similaire à celui rencontré précédemment.

#### 3.1 Définition de la modélisation pour les silices industrielles

Nous savons expérimentalement que le module  $Ge(t)$  subit des changements d'évolution relatifs aux différents scénarios de dispersion des silices. Dans le chapitre précédent, il a été démontré que ce module  $Ge(t)$  dépend conjointement du nombre d'agrégats de silices intervenant dans les contacts et de l'énergie d'interaction entre les agrégats de silices formant le réseau de charge.

Dans le chapitre 3, en ce qui concerne les silices industrielles, il a aussi été démontré que le module  $Ge$  connaît trois phases lors de son évolution en fonction du temps de mélange. La première phase est une phase où le module  $Ge$  croît jusqu'au module  $Ge_{max}$ . C'est une phase de rupture où il y a une augmentation du nombre d'agrégats constituant le réseau de charge. Il est acquis que si le pic correspondant à  $Ge_{max}$  est tardif, alors la cinétique de désagglomération est lente. Ce module  $Ge_{max}$  marque la fin de la phase de rupture de la silice. Il est considéré que la taille minimale des agrégats est atteinte lorsque le module  $Ge$  atteint son maximum ( $Ge_{max}$ ). La deuxième étape correspond à la poursuite de la hysistion : diminution de l'énergie d'interaction entre les agrégats alors que le nombre de contacts n'évolue pas. Il apparaît clairement que pour le pic  $Ge_{max}$ , il existe une corrélation entre l'augmentation du module provoquée par la rupture des agglomérats et la diminution du module  $Ge$  engendrée par l'adsorption du SBR à la charge. La troisième phase est assimilée à la fin de la dispersion pour laquelle le système chargé n'évolue plus.

La décom`osition du module  $G_e$  s'effectue à `artir des informations `écédentes. Les deux `aramètres influençant le module  $G_e(t)$  sont connus : l'énergie  $E$  d'interaction entre les agrégats et le nombre  $N$  de contacts entre les agrégats formant le réseau de charge. Les com`osantes énergie ( $E$ ) et nombre ( $N$ ) des contacts entre agrégats varient en fonction du tem`s de mélangeage. Nous `ro`osons ainsi une relation caractérisant le module  $G_e$  au cours du tem`s de mélangeage :

$$G_e(t) = N(t) \cdot E(t) \quad (39)$$

Premièrement,  $N(t)$  est défini comme le nombre d'agrégats intervenant dans le réseau de charge, en fonction du tem`s de mélangeage. Le nombre de contacts entre les agrégats (`aramètre influençant le module  $G_e$ ) dé`end directement du nombre  $N$  d'agrégats constituant le réseau de charge.  $N$  est le nombre d'agrégats `our un certain tem`s de mélange et  $N_e$  est le nombre total d'agrégats obtenus en fin de mélange.  $N_e$  est fonction du taux de charge et des `ro`riétés `hysico-chimiques de la silice. Cela est démontré dans le cha`itre 3 lorsqu'on com`are les tailles des agrégats finaux obtenus en fin de dis`ersion `our les diverses silices et selon la stratégie de mélange (avec un effet de la surface s`écifique). A taux de charge équivalents, la taille finale des agrégats dé`end du nombre  $N_e$  d'agrégats constituant le réseau de charge final. On a `elle  $\xi$  la fraction d'agrégats créés tel que :

$$\xi = \frac{N}{N_e} \quad (40)$$

L'énergie nécessaire `our la dis`ersion est re`ésentée `ar le travail  $dW$ , lui même `ro`ortionnel à la fraction de `articule créée :

$$\frac{d\xi}{1-\xi} \propto dW \quad (41)$$

Ce travail  $dW$  est fourni `ar la contrainte im`osée lors du mélangeage. Le travail  $dW$  est donc le travail nécessaire `our augmenter la fraction  $\xi$  de  $d\xi$ . Ainsi, l'origine mécanique du travail  $dW$  est défini selon la relation suivante :

$$dW = \sigma d\gamma \approx \gamma d\gamma \quad (42)$$

L'ensemble de ces relations `ermet d'ex`primer le nombre de contacts entre les agrégats en fonction du tem`s de mélangeage :

$$N(t) = N_e \left[ 1 - \exp(-\tau_d \gamma'^2 t^2) \right] \quad (43)$$

Dans l'expression de  $N(t)$ , toutes les composantes sont mesurées hormis le  $\tau_d$  qui doit être déterminé. Ce nouveau paramètre  $\tau_d$  caractérise l'apport d'énergie élastique nécessaire à la rupture de la totalité de la silice en agrégats. Il est sans unité et peut être étudié suite à la modélisation du module  $G(t)$  pour chacune des silices ou selon la stratégie de mélange.  $N_e$  est obtenu par l'intermédiaire de la taille des agrégats obtenues par microscopie électronique en transmission, c'est le nombre total d'agrégats obtenus en fin de mélange. Les agrégats de silice sont assimilés à des sphères. La relation pour obtenir  $N_e$ , à partir du rayon moyen en nombre  $R_n$  des agrégats en fin de mélangeage et du volume moyen d'un agrégat en fin de mélangeage, est donnée par la relation suivante :

$$V_{\text{agrégat Si}}^{\text{fin mélange}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (R_n)^3 \quad (44)$$

L'énergie  $E(t)$  est influencée directement par la quantité de SBR greffée à la charge et elle est issue des observations expérimentales. Les variations de l'énergie  $E$  d'interaction peuvent être pilotée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial(\log E)}{\partial \varphi} = \beta \quad (45)$$

$\beta$  est une constante issue des résultats expérimentaux. Les variations de l'énergie  $E$  dépendent de l'avancement  $\varphi$  du taux d'élastomère lié. Celui-ci est défini tel que :

$$\varphi = \frac{\%BdR}{\%BdR_{\max}} \quad \text{avec} \quad \varphi(t) = 1 - \exp(-k \cdot t) \quad (46)$$

L'expression de l'énergie  $E(t)$  au cours du mélangeage est déterminée à partir de la résolution de l'équation différentielle précédente et des expressions de l'avancement du taux d'élastomère lié :

$$E(t) = E_0 \cdot \exp(-\beta \cdot \varphi(t)) \quad (47)$$

La modélisation du module  $G(t)$  est réalisée à partir des coefficients qui sont ajustés afin que le modèle épouse au mieux les points expérimentaux. La Figure 102 représente la

modélisation pour la silice Z1115MP mélangée à 30% massique, 50 r/m et 130°C, selon nos conditions opératoires.

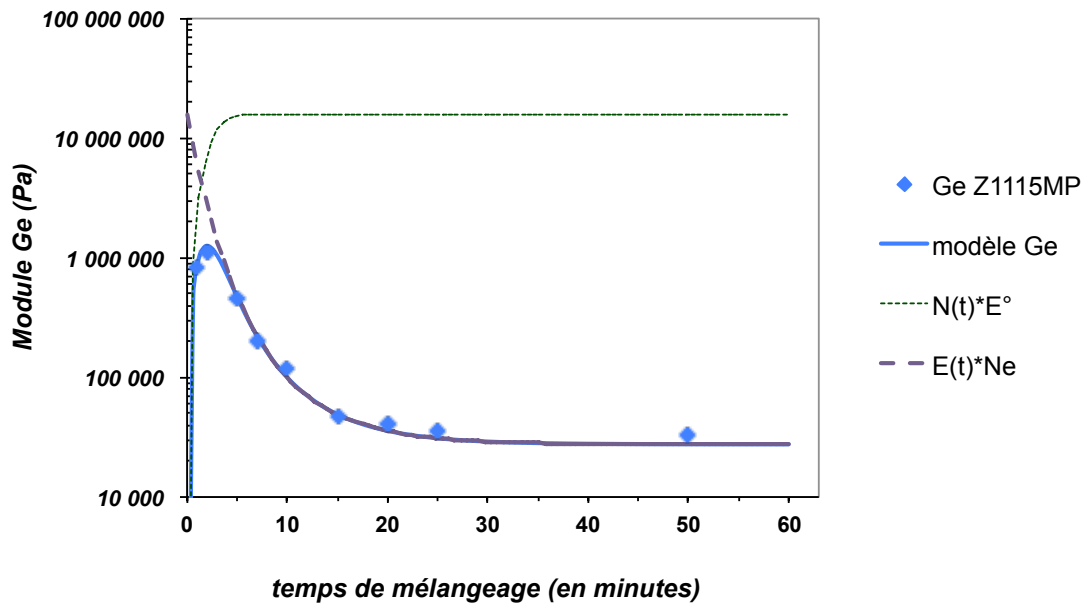


Figure 102 : Modélisation du module  $Ge(t)$ , silice Z1115MP

Lorsque  $N(t) \cdot E_0$  devient constant, cela signifie la fin de la rupture de la silice : les agrégats ont atteint leur taille finale. La Figure 103 montre qu'il existe une très bonne correspondance entre les points expérimentaux et le modèle :

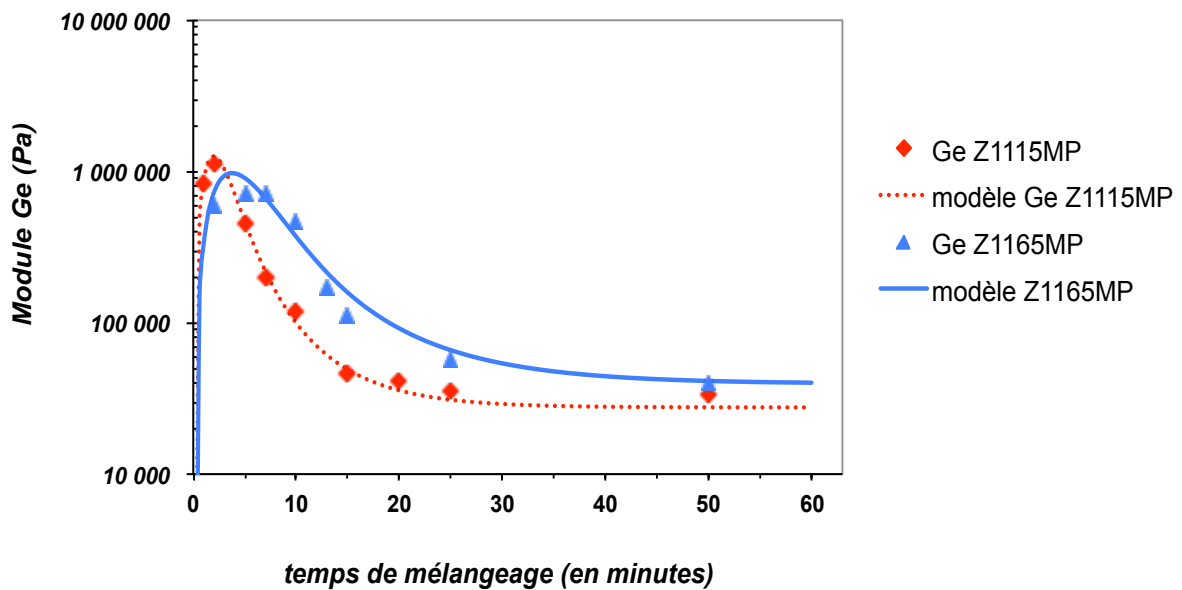


Figure 103 : Modélisation du module  $Ge(t)$ , influence du type de silice

La modélisation de l'évolution du module  $G(t)$  pour chacune des séries de mélanges réalisées, à partir de  $N(t)$  et de  $E(t)$ , permet la détermination du paramètre  $\tau_d$  qui est un autre outil de caractérisation de la structure des agglomérats. Globalement, si le paramètre  $\tau_d$  est fort alors cela signifie que la dispersion de la silice est plus aisée que dans un cas où le  $\tau_d$  est faible.

Les valeurs du paramètre  $\tau_d$  pour chacune des silices ont été déterminées et regroupées dans le Tableau 26 :

<i><u>silices</u></i>	<i><u>Z1115MP</u></i>	<i><u>Z1165MP</u></i>
<b><math>\tau_d</math></b>  <i>(sans unité)</i>	<b>0,15</b>	<b>0,03</b>

**Tableau 26 : Ajustement du  $\tau_d$ , silice Z1115MP et Z1165MP**

Le paramètre  $\tau_d$  de la silice Z1165MP est plus faible que celui de la Z1115MP. Ce résultat est conforme avec les analyses précédentes réalisées lors du chapitre 3. La silice Z1115MP se désagglomère plus facilement que la silice Z1165MP puisque l'énergie élastique nécessaire à la rupture de la silice Z1165MP est plus forte que celle nécessaire à la Z1115MP. Le modèle prévoit bien la différence entre les deux silices industrielles dans la localisation du pic correspondant à  $G_{\max}$ . Cela est conforme aux conclusions apportées précédemment dans le chapitre 3.

Dans la suite des travaux, nous observons l'effet des conditions opératoires (taux de cisaillement, taux de charge) sur le paramètre  $\tau_d$ .

### **3.2 Modélisation après modification du taux de cisaillement**

Le paragraphe précédent a permis la modélisation du module  $G(t)$  pour les silices industrielles. Ici, c'est l'influence du taux de cisaillement sur la dispersion qui est étudiée via la modélisation du module  $G(t)$  et l'ajustement du  $\tau_d$  dans le cas de la Z1115MP mélangée à 30% massique et 130°C.

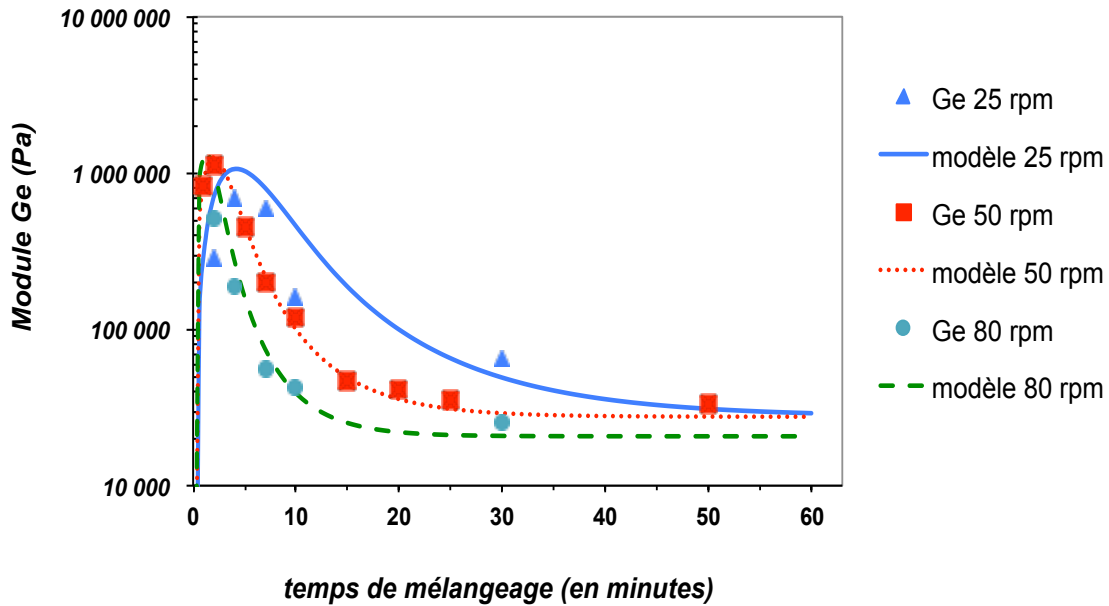


Figure 104 : Modélisation du module  $Ge(t)$ , influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP

Il est observé (Figure 104) que le temps correspondant au maximum  $Ge_{max}$  du pic du module  $Ge(t)$  varie en fonction du carré du taux de cisaillement : le taux de cisaillement influence la durée de la désagglomération. Simplement, le module réduit la variation du pic en fonction du carré du taux de cisaillement. Par conséquent, il est intéressant de savoir s'il y a ou non une influence du taux de cisaillement sur le paramètre  $\tau_d$ . Les résultats des  $\tau_d$  ajustés sont répertoriés dans le tableau suivant :

<b><i>Taux de cisaillement</i></b>	$14,1 \text{ s}^{-1}$	$28,3 \text{ s}^{-1}$	$45,3 \text{ s}^{-1}$
	(25 r·m)	(50 r·m)	(80 r·m)
<b><i><math>\tau_d</math> (ajusté)</i></b>	0,03	0,03	0,03

Tableau 27 : Ajustement du  $\tau_d$ , influence du taux de cisaillement, silice Z1115MP

Il est observé (Tableau 27) que le  $\tau_d$  est constant entre 25 et 80 r·m pour la silice Z1115MP. Par conséquent, le paramètre  $\tau_d$  est un outil permettant de s'affranchir de l'effet du taux de cisaillement lors de l'étude de la rupture des agglomérats. Ce paramètre  $\tau_d$  ne doit dépendre que de la fraction volumique ou de la nature des silices.

### 3.3 Modélisation des silices montrant une dispersion secondaire

L'ajustement du paramètre  $\tau_d$  est aussi réalisé pour les silices présentant une dispersion secondaire. L'objectif de ce paragraphe est d'appliquer la modélisation du module  $Ge(t)$  et d'ajuster le paramètre  $\tau_d$  pour les silices présentant une dispersion secondaire.

Les deux silices non-industrielles présentent des scénarios de dispersion différents des silices industrielles Z1115MP et Z1165MP. L'observation de cette différence provient de l'analyse de l'évolution du module  $Ge(t)$ . En effet, pour les silices non industrielles, il est classiquement observé une croissance du module  $Ge(t)$  jusqu'à  $Ge_{max}$ , puis lors de la phase de décroissance du module  $Ge$  (chysorption du SBR), il est observé un plateau secondaire sur  $Ge(t)$ . La durée de ce plateau dépend de la silice. Il faut savoir que la valeur du module  $Ge$  sur le plateau secondaire correspond à un équilibre entre la croissance du module  $Ge(t)$  causée par la dispersion et à la diminution de ce même module suite à la chysorption du SBR à la charge. Ce phénomène traduit une dispersion secondaire jusqu'il correspond à une rupture tardive de certains fragments (agglomérats) de silice (cf. chapitre 3).

La modélisation de  $Ge(t)$  est représentée dans la Figure 105 dans le cas de la silice Si163.

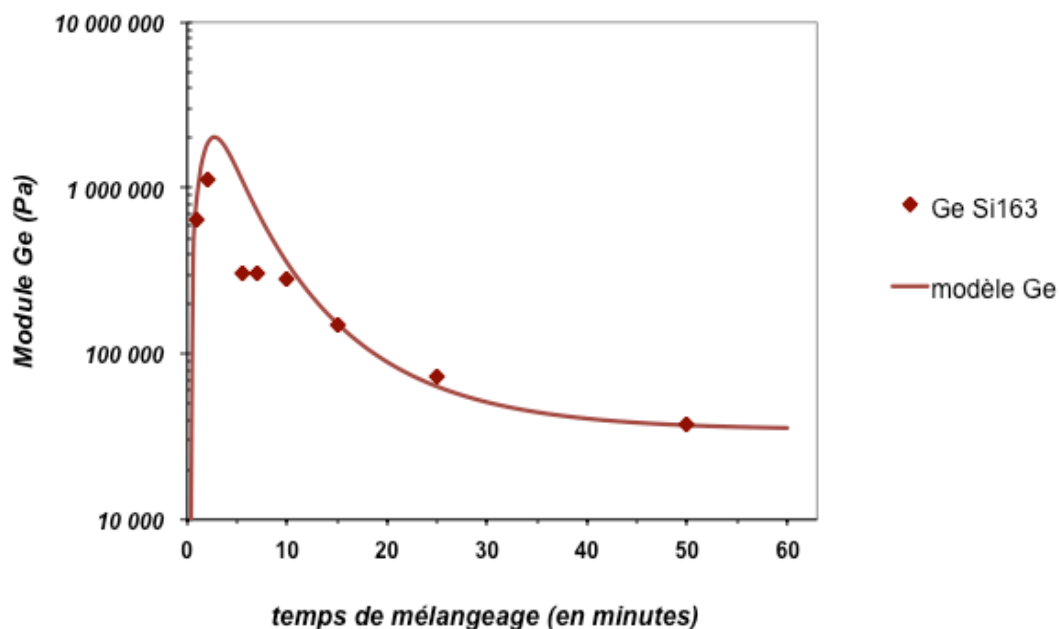


Figure 105 : Modélisation du module  $Ge(t)$ , silice présentant une dispersion secondaire, Si163

La modélisation de cette silice Si163, présentant un plateau sur le module  $Ge(t)$  caractéristique d'une dispersion secondaire, indique que le modèle ne peut pas rendre en



comme le phénomène de dispersion secondaire. Un modèle multi temps est donc nécessaire. Cependant, les paramètres  $\tau_d$  sont déterminés en utilisant le cinétique de ruée et ils sont comparés avec ceux obtenus précédemment (Tableau 28). Cela confirme le fait que chaque silice a des propriétés de ruée différentes puisque l'énergie qui est associée à la ruée des agglomérats varie selon leur cohésion.

<i><u>silices</u></i>	Si163	Si153	Si170	Si177
$\tau_d$	0,15	0,2	0,15	0,5

**Tableau 28 : Ajustement des silices des  $\tau_d$  des silices pilotes**

Le paramètre  $\tau_d$  étudié dans ces derniers paragraphes est un paramètre caractéristique des interactions charge-charge mais, contrairement à l'énergie surfacique de cohésion, il correspond spécifiquement à la phase de ruée des agglomérats en agrégats. Il peut ainsi être corrélé avec les travaux de Dumas [DUM 11] sur la cohésion des silices et leur mode de ruée en milieu granulaire. En effet, Dumas et son équipe présente les cohésions des différentes silices à partir de leurs travaux sur la micro-échelle de silice seule : les résultats obtenus vont dans le même sens que nos résultats obtenus par la rhéologie.

### **3.4 Influence du taux d'élastomère lié sur les paramètres élémentaires de dispersion**

Selon nos précédents résultats, il est acquis que la cinétique de ruée des agglomérats est plus élevée que celle de dissolution du SBR à la surface des silices. Ici, les résultats et discussions sont complémentaires à celles du chapitre 3 où l'influence de l'élastomère lié sur la dispersion a été étudiée via les descripteurs de dispersion. L'idée générale de ce paragraphe est d'étudier la ruée des agglomérats dans le cas où le greffage du SBR sur la silice est favorisé. La technique utilisée pour favoriser la croissance de l'élastomère lié, malgré le fait que la dispersion ne soit pas finie, est une pause dans le procédé de mélange lors de la phase de désagglomération. L'étude est ainsi menée afin d'observer quel peut être l'effet de cette stratégie de mélange en s'appuyant sur la mesure des paramètres élémentaires de dispersion.

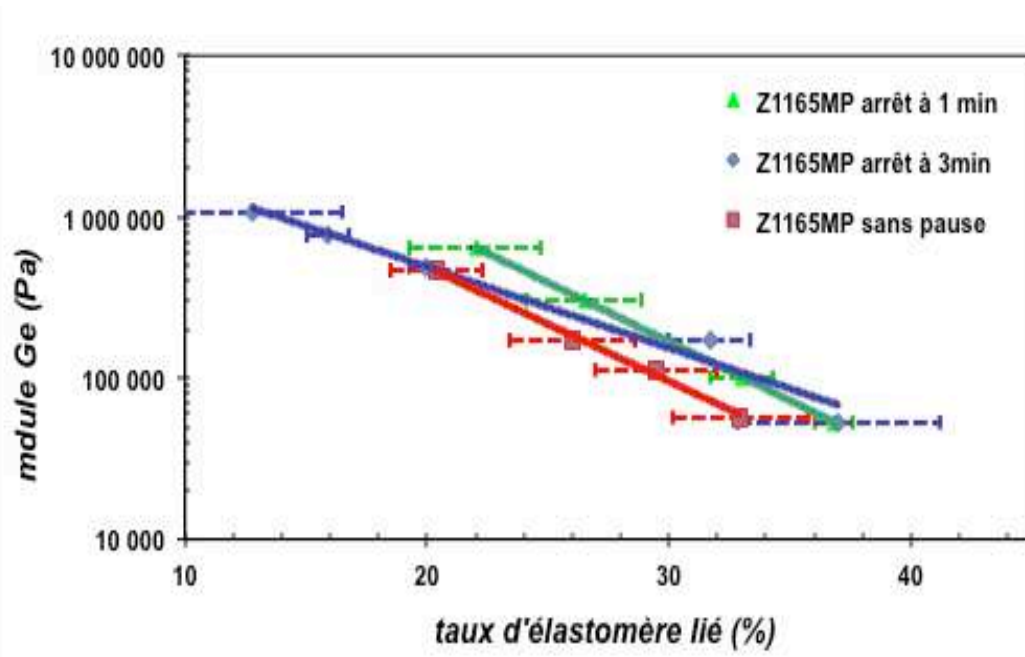


Figure 106 : Corrélation module Ge et %BdR, influence d'une pause dans le mélange

La corrélation entre le module Ge et le taux d'élastomère lié est obtenue (Figure 106) à ` partir des tem`s de mélangeage effectifs. C'est à dire la durée ` our laquelle il y a la rotation des rotors à 50 r`m : le tem`s de ` ause n'est ` as ` ris en com`te dans le tem`s de mélange. Dans le gra` hique de la Figure 106, il est observé que :

- *Z1165MP classique* et *Z1165MP arrêté à 1 min* ont le même coefficient directeur. Pour un taux d'élastomère lié équivalent, le module sans ` ause est ` lus faible que celui avec ` ause à 1 minute. La cause de cette différence est la ` ause dans le mélangeage qui a influencée les interactions charge-matrice.
- *Z1165MP classique* et *Z1165MP arrêté à 3 min* ont des coefficients directeurs différents. Cela signifie un scénario de dis`ersion différent. A`rès trois minutes de mélangeage dans le cas sans ` ause, la ru`ture de la silice est quasiment terminée et corres`ond davantage à une réduction de taille des agrégats. Le SBR s'est `ratiquement `hysisorbé sur toute la surface accessible de la silice. Une inter`hase de caoutchouc lié est `résente autour des agrégats de silice dont la taille ( $\approx 65$  nm) n'est `as au maximum de sa réduction ( $\approx 45$  nm), selon le MET. La `ause à 3 minutes de mélange bloque la réduction de taille finale (65 à 45 nm) `ar l'intermédiaire d'une `hysisor`tion com`lète.
- Les coefficients directeurs et les ordonnées à l'origine (module  $Ge^0$ ) sont différents ; ce qui signifie que certains des `aramètres élémentaires de dis`ersion varient selon la

stratégie de mélange. Sachant que l'énergie surfacique de cohésion est indépendante du type de mélange pour une silice, les différences observées (Figure 106) traduisent des structurations du réseau de charge différentes.

Les calculs des paramètres élémentaires de dispersion sont déterminés à partir des données expérimentales ainsi que des corrélations entre le module  $G_e$  et le taux d'élastomère lié. Bien que la mesure de l'évolution du Bound Rubber au cours du temps de mélangeage effectif ait été réalisée, la constante  $k$  associée à la cinétique de greffage ne peut pas être déterminée dans le cas où des pauses dans le mélangeage sont effectuées car le temps de mélangeage n'est pas le même que le temps sur lequel l'élastomère peut se lier à la charge. Le paramètre  $S_{mol}$  est déterminé et présenté dans le Tableau 29.

<b><i>Z1165MP</i></b>	<b><math>S_{mol}</math> (nm<sup>2</sup>)</b>
<b>Z1165MP</b>	<b>96 ± 4</b>
<b>Z1165MP arrêt à 1 min</b>	<b>96 ± 4</b>
<b>Z1165MP arrêt à 3 min</b>	<b>96 ± 5</b>

**Tableau 29 : Paramètres élémentaires, influence d'une pause dans le mélangeage**

Ce sont les données du ( $S_{mol}$ ) qui nous permettent de résoudre le problème de différence de scénario de dispersion entre une pause effectuée à 1 minute et l'autre à 3 minutes de mélange. Expérimentalement, il est trouvé que les taux d'élastomère maximums similaires quel que soit le mode de mélangeage pour cette silice Z1165MP, d'où la correspondance entre les valeurs de surfaces d'adsorption du SBR sur la silice, pour la Z1165MP. Les pauses dans le mélangeage permettent bien l'éclatement total de la silice et ce quelque soit le moment où intervient la pause. Les éclatements de silice sont équivalents en fin de mélange.

L'arrangement des agrégats dépend des interactions charge-charge et charge-matrice. Les arrêts à 1 et 3 minutes modifient la dispersion et la structure du réseau de charge. Pour une pause à 1 minute, la force du réseau de charge est quasiment la même que pour un mélange classique sans pause. Concernant une pause à 3 minutes, le réseau de charge est moins structuré et la taille finale des agrégats est légèrement (car invisible avec  $S_{mol}$ ) plus forte que celle obtenue pour des mélanges sans pause. L'explication à cela est l'interface formée par l'élastomère lié autour des agrégats. Cela signifie que les interactions entre charges sont faibles lors de la présence de l'interface autour des agrégats dont la taille ne peut plus être

réduites. Cela confirme les résultats du chapitre 3 : la phase à 1 minute a peu d'influence contrairement à la phase à 3 minutes.

## 4. Modélisation des comportements des systèmes chargés à grande déformation

Lors du chapitre 3, la structure des agglomérats a été étudiée qualitativement. Dans ce chapitre 4, l'étude devient quantitative. Dans le but de rendre compte de la dissipation d'énergie observée en rhéologie non-linéaire sur le module  $G''$ , un nouveau mécanisme est ajouté à partir du modèle de Leonov. Les mesures du module de perte  $G''$  sont ainsi réalisées puis étudiées afin de mieux rendre compte de la dissipation des agglomérats.

### 4.1 Modification du modèle de Leonov

L'existence d'un processus de dissipation d'énergie est attribuée à la présence d'agglomérats en début de dissipation.

Les bosses observées sur le module  $G''$  lors de la phase initiale de structure des agglomérats correspondent à un mécanisme de désagglomération / réarrangements de la silice comme Leonov [LEO 90] le suggère. En résumé, on montre que les bosses sur le module  $G''$ , mesurées en régime linéaire, sont directement reliées à la structure des agglomérats aux temps courts de mélanges [CAR 10].

#### 4.1.1 Description du modèle de Leonov

Le modèle de Leonov couple une équation d'évolution (équation 48) décrivant la structure des structures avec une équation viscoélastique associée à la relaxation des agglomérats (équation 49) et reliée à la contribution du réseau de charge par la contrainte  $\sigma$  :

$$\xi + \theta_p \frac{d\xi}{dt} = \frac{\dot{\gamma}}{Z_c} \theta_p \quad (48)$$

$$\frac{\theta_p}{\xi} \frac{d\sigma_p}{dt} + \sigma_p = \dot{\gamma} \frac{\theta_p}{\xi} G_p \quad (49)$$

Ceci est cohérent avec la nature dissipative de la structure à différentes échelles. Dans les équations précédentes,  $\xi(t)$  est le nombre moyen de partitions dans un agglomérat de particules sujet à des ruptures (au repos  $\xi=0$ ).  $Z_c$  est une énergie critique de déformation minimale pour induire la rupture des agglomérats,  $\theta_p$  est le temps de relaxation de l'agglomérat initial,  $G_p$  est enfin le module de l'agglomérat.

L'agglomérat est considéré comme un corps viscoélastique : si on le déforme suffisamment dans un temps inférieur à son temps de relaxation, il casse, sinon il reste cohésif. La Figure 107 résume le comportement d'un agglomérat viscoélastique soumis à une contrainte :

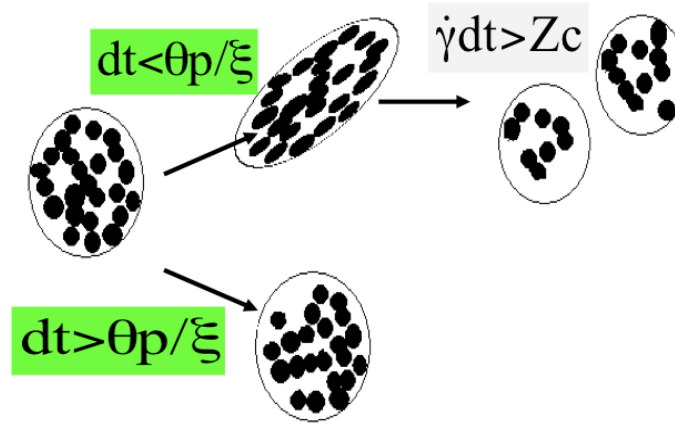


Figure 107 : Schéma présentant le principe de rupture des agglomérats selon Leonov

Dans un écoulement oscillatoire en cisaillement à faible fréquence  $\omega$  et déformation  $\gamma_0$ , le nombre moyen de partitions, solution de l'équation 48 correspond à :

$$\xi(t) = \frac{1}{Z_c} (\omega \theta_p) \gamma_0 \quad (50)$$

Ainsi, le spectre de relaxation continue est :

$$H\left(\frac{\theta_p}{\xi}\right) = G_p \quad (51)$$

Avec des temps de relaxation échelonnés à l'inverse de la fréquence, ceci donne lieu à un plateau secondaire à basses fréquences en cisaillement oscillatoire :

$$G'_p = G_p \frac{\left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)^2}{1 + \left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)^2} \quad \text{et} \quad G''_p = G_p \frac{\left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)}{1 + \left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)^2} \quad (52)$$

La contribution de la matrice est obtenue en utilisant la fonction classique de Krieger-Dougherty [KRI 59] pour tenir compte de l'effet des interactions hydrodynamiques sur le module de la matrice. On obtient l'expression suivante de  $\sigma_m$ :

$$\sigma_m(\phi) = \sigma_m(0) \cdot (1 - \phi / \phi_M)^{[\eta]\phi_M} \quad (53)$$

Où  $[\eta]$  est la viscosité intrinsèque des charges et  $\phi_M$  est la fraction de compactage maximum. En ajoutant la contribution de la matrice notée  $\sigma_m$  à celle de la charge  $\sigma$  on obtient la contrainte  $\sigma$  qui est la contrainte globale du système chargé :

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_m \quad (54)$$

Ce modèle permet d'obtenir une bonne représentation du comportement observé sur la zone du plateau secondaire correspondant au module  $G_e$  [CAR 10]. Le modèle de Leonov est également pertinent pour modéliser quelques particularités observées au cours de balayages en déformation pour des expériences réalisées en déformation oscillatoire. En particulier, la décroissance du module de conservation  $G'$  en fonction de l'amplitude de déformation, connu sous le nom de l'effet Payne [PAY 65], est bien décrite par les limites de l'équation (52) :

$$G'_p = G_p \quad \text{pour} \quad (Z_c/g_0) \gg 1 \quad (55)$$

ou

$$G'_p = G_p \left( \frac{Z_c}{\gamma_0} \right)^2 \quad \text{pour} \quad (Z_c/g_0) \ll 1 \quad (56)$$

De même, le maximum observé sur le module de perte  $G''$  en présence d'agglomérats est correctement décrit en ce qui concerne la position et l'amplitude par les limites :

$$G''_p = G_p \frac{\gamma_0}{Z_c} \quad \text{pour} \quad (Z_c/g_0) \gg 1 \quad (57)$$

$$G''_p = G_p \frac{Z_c}{\gamma_0} \quad \text{pour} \quad (Z_c/g_0) \ll 1 \quad (58)$$

Cependant, il est souvent observé qu'un comportement indépendant du taux de déformation est généralement observé sur le module de perte  $G''(\gamma)$  pour de très faibles déformations (typiquement 0,0001%) [CAR 10]. Or, ce plateau n'est pas prévu par l'équation (relation 52) découlant du modèle de Leonov. Dans le paragraphe suivant, nous proposons ainsi une modification du modèle de Leonov. Afin de résoudre le problème aux faibles déformations, il est proposé de considérer deux types de partitions dans le but de modéliser nos résultats expérimentaux. Un nouveau mécanisme conciliant les résultats sur des expériences à la fois en statique et en oscillatoire est proposé.

#### 4.1.2 Modification du modèle de Leonov

Les plateaux observés sur  $G''$  (équation 52) pour de faibles valeurs de taux de déformation suggèrent que les mécanismes dissipatifs peuvent se produire dans cette gamme de déformation. En effet, un agglomérat qui ne casse pas devient déformable sous l'effet de la contrainte. Ainsi, nous proposons que certaines partitions dans les agglomérats tendent à dissiper l'énergie interne sans qu'elles ne puissent conduire à une rupture complète de l'agglomérat. Ces partitions vont plutôt induire une réorganisation interne au sein des agglomérats et ce mécanisme est similaire à un changement dans la configuration des articles à l'intérieur des agglomérats. Une article entourée peut être considéré comme prise au piège dans un puits de potentiel, fait par le réseau de articles dans l'agglomérat. Lorsque l'énergie de déformation est suffisante pour surmonter les interactions charge-charge, les articles peuvent passer à une nouvelle position. Pour un agglomérat avec  $N$  partitions, ce saut est également caractérisé par un temps de rupture  $\theta_j$ . La déformation  $\gamma_0$  macroscopique est liée à la déformation de l'agglomérat via  $\varepsilon$  qui est la taille d'un cluster d'agrégat. Cela traduit un changement de configuration dans l'arrangement des agrégats et peut être défini par l'équation:

$$\gamma_0 = \frac{dL}{\varepsilon} = N\Delta \quad (59)$$

Où  $\Delta$  est le déplacement angulaire lors d'un saut ou la déformation minimale nécessaire pour induire le saut Figure 108 :

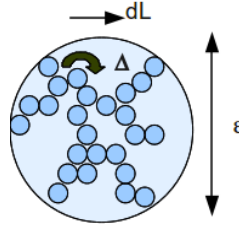


Figure 108 : Schéma présentant le réarrangement des particules au sein d'un agrégat

$\theta_j$  est relatif comparé à  $\theta_0$  et c'est seulement un ensemble de sauts simultanés qui pourra conduire à la rupture de l'agglomérat selon le processus de la Figure 109:

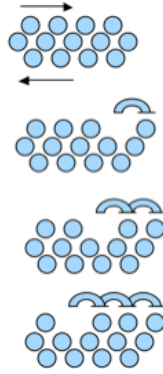


Figure 109 : Schéma présentant les réarrangements successifs au sein d'un agglomérat

Ainsi, la contrainte dans le système chargé est toujours définie par la relation suivante, la même que dans le modèle de Leonov :

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_m \quad (60)$$

Où  $\sigma_p$  est la contrainte provenant du réseau de charge, assujettie à l'équation de relaxation associée aux sauts coopératifs des agrégats ou à la rupture des agglomérats :

$$\sigma_p + \frac{\theta_p}{\zeta_j + \zeta_p} \frac{d\sigma_p}{dt} = \dot{\gamma} \frac{\theta_p}{\zeta_j + \zeta_p} G_p \quad (61)$$

Où le nombre de sauts possibles est lié à l'équation cinétique suivante :



$$N \zeta_j + \theta_p \frac{d(N \xi_j)}{dt} = \frac{\dot{\gamma}}{NA} \theta_p = \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_0} \theta_p \quad (62)$$

Le nombre de particules total  $\xi$  est défini tel que :

$$\xi = \xi_p + \xi_j \quad (63)$$

Où  $\xi_p$  est le nombre de cassure des particules provoquées par rupture des agglomérats (modèle de Leonov classique) et  $\xi_j$  correspond au nombre de particules provenant des sauts de particules de silice (réarrangements observés sur la Figure 109).

Tandis que la rupture est donnée selon l'équation (49), lorsque  $\omega \theta_p \ll 1$ , l'équation précédente a la solution :

$$\zeta_j(t) = \frac{(\omega \theta_p)}{N} \quad (64)$$

Le spectre de relaxation et la continuité des temps de relaxation sont associés à ces modèles et sont composés des deux contributions pour les faibles déformations :

$$H\left(\frac{\theta_p}{\zeta_p + \zeta_j}\right) = G_p \quad (65)$$

La contribution élastique est celle qui est associée aux sauts de particules :

$$H\left(\frac{\theta_p}{\zeta_j}\right) = G_p \quad \text{pour} \quad (Zc/\gamma_0) \gg 1 \quad (66)$$

Et seule la rupture des agglomérats demeure pour les forts taux de déformations :

$$H\left(\frac{\theta_p}{\zeta_p}\right) = G_p \quad \text{pour} \quad (Zc/\gamma_0) \ll 1 \quad (67)$$

On obtient les solutions suivantes pour les modules  $G'$  et  $G''$  dans le domaine des basses fréquences où la contribution de la matrice disparaît :

$$G' = G'_p = G_p \frac{1}{1 + \left( \frac{\gamma_0}{Z_c} + \frac{1}{N} \right)^2} \quad \text{et} \quad G'' = G''_p = G_p \frac{\left( \frac{\gamma_0}{Z_c} + \frac{1}{N} \right)}{1 + \left( \frac{\gamma_0}{Z_c} + \frac{1}{N} \right)^2} \quad (68)$$

A la limite des très faibles déformations où  $(Z_c/\gamma_0) \ll 1$ , le module est défini par la réorganisation des agglomérats selon :

$$G' = G_p \left( \frac{N^2}{1 + N^2} \right) \quad \text{et} \quad G'' = G_p \frac{N}{1 + N^2} \quad (69)$$

A basse fréquence :

$$\tan \delta = \frac{1}{N} \quad (70)$$

Au-delà de la contrainte critique  $Z_c$ , le modèle devient celui de Leonov avec seulement des événements de rupture : il n'y a plus de réarrangements de la silice au sein des agglomérats.

La Figure 110 montre les différences entre les modules prédits lors des balayages en déformation avec le modèle de Leonov et ceux avec le modèle de Leonov modifié. Aux faibles taux de déformation, le modèle présente un comportement indépendant de la déformation sur le module  $G''$ .

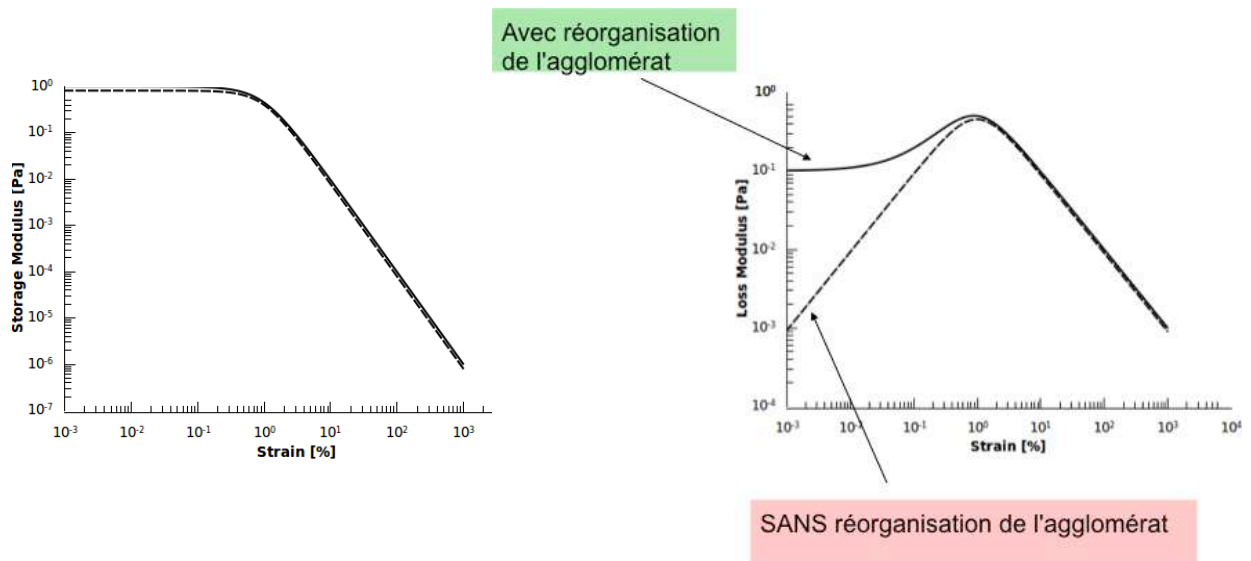


Figure 110 : Modélisation des modules de perte  $G''$  lors d'un balayage en déformation

## 4.2 Application du modèle au système chargé silice / SBR

Ce modèle avec réorganisation à toutes les échelles prédit bien des réorganisations limitées suivies de la rupture. La rupture des agglomérats intervient pour des contraintes supérieures à la contrainte critique  $Z_c$ . Pour les plus forts taux de déformations, on retrouve le modèle originel de Leonov et le module  $G''$  décroît proportionnellement avec l'augmentation du taux de cisaillement.

La Figure 111 montre les résultats obtenus pour le module de perte  $G''$  lors de balayages en déformation. Les mélanges ont été réalisés à 35% massique de Z1165MP. Si le taux de charge est important alors la bosse sur  $G''$  est d'autant plus visible, ce qui facilite sa modélisation. La Figure 111 montre la modélisation réalisée pour déterminer le module de perte  $G''$  lors de balayages en déformation.

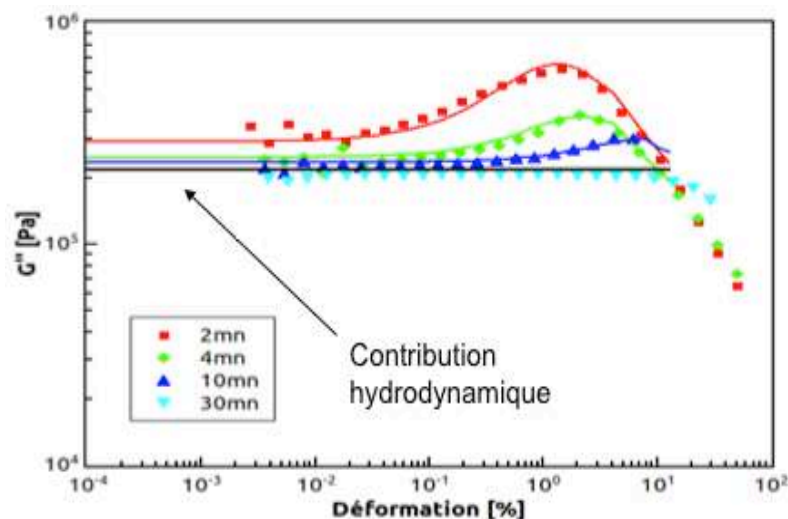


Figure 111 : Modélisation du module de perte  $G''$ , balayage en déformation, silice Z1165MP

Le modèle proposé réclame 3 paramètres ajustables qui sont :  $G'$ ,  $Z_c$  et  $N$ . Ces données sont obtenues via le module de perte  $G''$  de la Figure 111. La hauteur relative du pic (hauteur de la bosse par rapport au plateau) sur le module  $G''$  permet de définir le nombre d'agglomérats  $N$  dans le système chargé. Le taux de déformation associé au maximum sur le module  $G''$  correspond à la contrainte critique  $Z_c$  et permet le calcul de la contrainte  $\sigma$  pour casser les agglomérats. Cette contrainte critique  $Z_c$  augmente lorsque la contrainte de rupture est plus forte. Enfin, la valeur maximale du module associé à la bosse sur  $G''$  est équivalente au produit de l'énergie critique  $G'$  par la fraction d'agglomérats (obtenue en MET). Ces données

permettent le calcul de la contrainte globale  $\sigma$  associée à la rupture des agglomérats et sont exploitées pour déterminer les valeurs du Tableau 30 :

<i>Temps de mélange (minutes) 35% silice Z1165MP</i>	<i>Nombre N d'agglomérats</i>	<i>Module Gp (MPa)</i>	<i>% de déformation associée à l'énergie de rupture Zc</i>	<i>Contrainte <math>\sigma</math> (KPa)</i>	<i>Rayon moyen des agglomérats (<math>\mu\text{m}</math>), obtenu en MET</i>	<i>Fraction d'agglomérats (%), obtenue en MET</i>
2	12	8	1,4	112	$0,70 \pm 0,14$	11
4,5	11	8	2,3	184	$0,65 \pm 0,09$	4
10	10	8	8	640	$0,35 \pm 0,07$	2
30	0	-	-	-	$0,30 \pm 0,06$	0

Tableau 30 : Données associées à la ruptures des agglomérats, 35% massique Z1165MP

Premièrement, il est observé que la hauteur du pic est liée à la fraction volumique des agglomérats (cf. corrélation avec les mesures obtenues en MET). Ensuite, il est visualisé que la position du pic (taux de déformation pour  $Z_c$ ) augmente avec le temps de mélange. En effet, lors du mélange, les agglomérats sont de plus en plus petits et nécessitent un apport d'énergie de plus en plus important pour se casser : la contrainte à rupture  $\sigma$  augmente.

Pour les taux de déformations modérés, une bosse sur le module  $G''$  apparaît si des agglomérats peuvent encore être éclatés. Sinon, pour les temps longs de mélange, lorsque tous les agglomérats ont été réduits en agrégats, seule la contribution hydrodynamique reste pour le module  $G''$  aux faibles taux de déformation.

La contrainte  $\sigma$  peut être corrélée avec le rayon moyen des agglomérats (Figure 112).

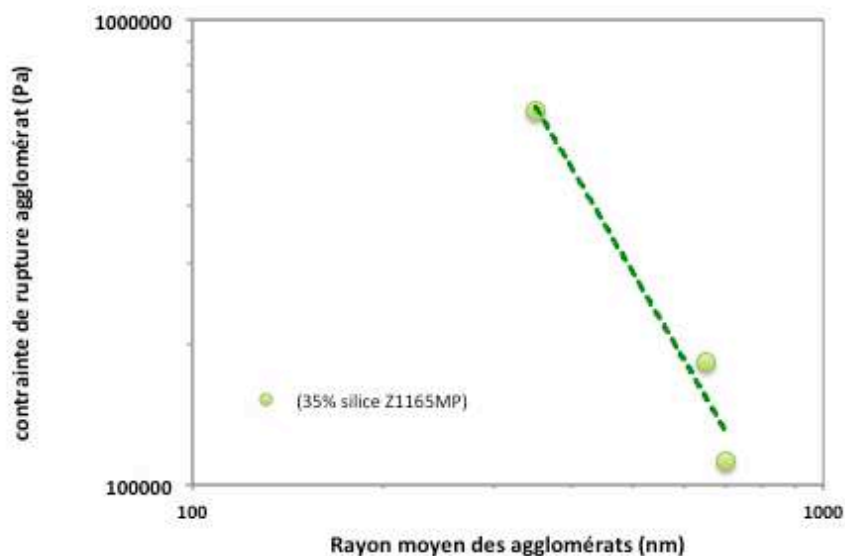


Figure 112 : Corrélation entre contrainte de rupture et rayon moyen des agglomérats, Z1165MP

La Figure 112 confirme bien que la contrainte de rupture de agglomérats est directement reliée à leur taille : si la taille diminue alors la contrainte augmente. Pour des tailles trop petites, la contrainte devient trop importante et les forces exercées par le cisaillement au système chargé ne suffisent plus pour permettre la rupture des derniers agglomérats. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus au CEMEF par Boundimbou [BOU 11], à partir de travaux menés sur l'infiltration des charges par la matrice, sur agglomérats isolés.

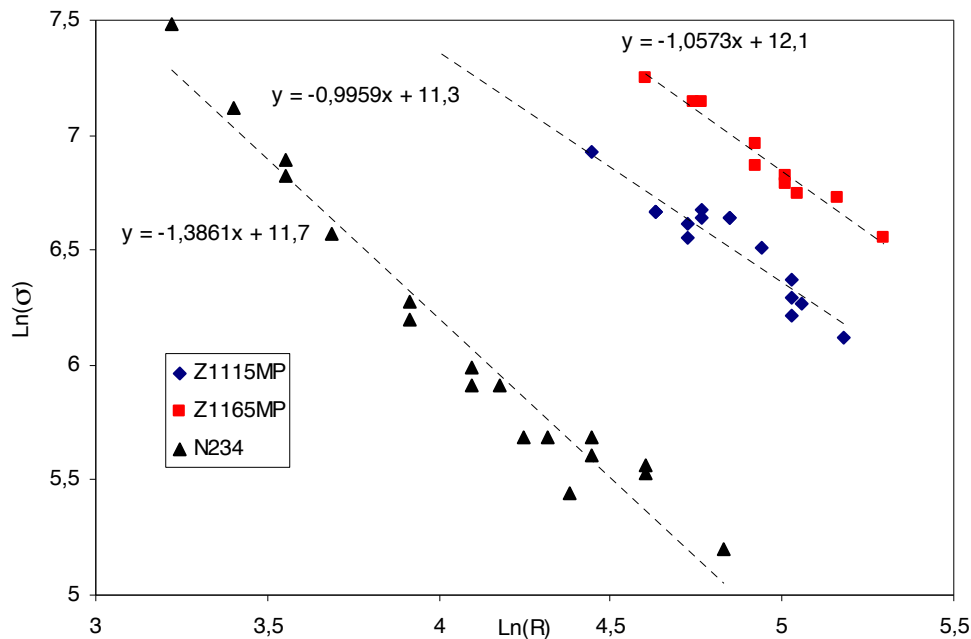


Figure 113 : Contrainte à rupture en fonction du rayon des charges [BOU 11]

Même si Boudimbou a étudié les microverres (dispersion en milieu dilué) de silices et nous les agglomérats (dispersion en milieu concentré) lors du mélangeage, la corrélation entre ces travaux est bonne puisqu'on vérifie bien que la contrainte de rupture des agglomérats en milieu dilué ou concentré dépend de leurs rayons. Il est observé que la contrainte de rupture des agglomérats augmente avec le temps de mélange pour les silices industrielles étudiées. Cette augmentation de la contrainte est logique puisqu'elle est régie selon une loi puissance avec la taille des agglomérats. Dans notre cas, la contrainte de rupture est inversement proportionnelle à la taille des agglomérats, elle même fonction du temps de mélange selon la relation suivante [HOR 92] :

$$\sigma_r \cong K \cdot R(t)^{-m-2} \quad (71)$$

À partir des travaux de Horward, on trouve ( $m-2 = 1,8$ ), c'est à dire  $m = 0,2$ . Cela correspond à un agglomérat poreux selon [HOR 92]. Ceci est plausible en considérant les agglomérats comme des amas d'agrégats plus ou moins mous et différents des agglomérats initiaux.

Concernant une série de mélange à 35% massique de Z1165MP, selon la figure Figure 111 obtenue en rhéologie non linéaire, la désagglomération est effective lors des dix premières minutes de mélange. Au delà de 10 minutes de mélange, les agglomérats sont trop petits et cela entraîne l'absence de dissipation d'énergie sur le module  $G''$ . Par conséquent, la contrainte à rupture des agglomérats est trop élevée (supérieure à 640 KPa) pour permettre la rupture des agglomérats.

Pour les silices non industrielles, sur le module  $G_e(t)$ , on constate une première rupture des agglomérats peu avant le module  $G_{e_{max}}$  puis une deuxième rupture en fin de plateau du module  $G_e(t)$ . Cependant une question reste : quelle est la caractéristique des agglomérats qui se rompent lors de la disersion secondaire ? On fait l'hypothèse que deux types d'agglomérats coexistent en début de mélange pour les silices pilotes : certains de ces agglomérats ne se sont pas désagrégés lors de la première phase de désagglomération. Les agglomérats de la deuxième disersion sont différents de ceux de la première et ils ont dû être infiltrés par du SBR. Le calcul des contraintes de rupture des agglomérats de silice est aussi réalisé à partir des données expérimentales. Les résultats sont présentés dans le Tableau 31.

<i>Temps de mélange (minutes) 30% silice Si163</i>	<i>Nombre N d'agglomérats par image</i>	<i>Module <math>G_p</math> (MPa) déterminé avec la fractalité</i>	<i>% de déformation associé à l'énergie de rupture <math>Z_c</math></i>	<i>Contrainte <math>\sigma</math> (KPa)</i>	<i>Rayon moyen des agglomérats (<math>\mu m</math>), obtenu en MET</i>
5	3	5	7	350	0,52
7	2	3,5	8	280	0,27

**Tableau 31 : Données associées à la rupture des agglomérats, silice Si163**

Contrairement aux silices industrielles, les silices dites pilotes ont une contrainte  $\sigma$  qui diminue lorsque le temps de mélange augmente entre la première et la deuxième désagglomération. Cela signifie que les agglomérats sont plus faciles à rompre lors d'une deuxième rupture par rapport à la disersion initiale aux temps courts. Les agglomérats qui se désagrègent lors de la disersion secondaire sont des agglomérats différents de ceux qui se

brisent lors de la première disersion aux temps courts de mélanges. La rupture a lieu lorsque le taux d'infiltration du SBR est suffisant pour que :

$$\sigma_{rupture} \approx \eta_{système} \cdot \gamma' \quad (72)$$

Cette différence dans la désagglomération peut être expliquée via les travaux de Dumas et son équipe [DUM 11]. Ce dernier a en effet observé en microscopie électronique à balayage les microverles de silices pour en déduire qu'elles sont constituées d'une peau comacte (aussi appelée croûte). A l'inverse, le cœur des microverles est constitué d'agglomérats de silice ayant un taux de comacité inférieur à celui de la peau. Boudimbou [BOU 11] a aussi observé et caractérisé ce phénomène cœur-coquille lors de ses travaux sur les mécanismes élémentaires de disersion. C'est le procédé de fabrication qui influe ce concept cœur-coquille. Selon les observations au MEB de Dumas, les silices industrielles de l'étude mettent en évidence une croûte fine alors que les silices pilotes présentent des épaisseurs de croûte beaucoup plus importantes.

L'hypothèse est faite que ce sont les fragments comacts provenant de la croûte qui se désagglomèrent lors de la disersion secondaire. En effet, ces derniers ont une énergie de rupture bien supérieure à l'énergie nécessaire à la rupture des agglomérats du cœur de la microverle. Afin d'abaisser la contrainte de rupture, des réarrangements similaires à ceux rencontrés précédemment ou une infiltration des fragments par le SBR sont deux hypothèses conduisant à la désagglomération des fragments comacts.

En résumé, la première phase de disersion concerne la rupture des agglomérats issus du cœur de la microverle. La deuxième phase de disersion concerne les agglomérats issus de la croûte des microverles de silice. Ces agglomérats ne se cassent pas lors de la première phase de disersion car leur contrainte de rupture est beaucoup trop élevée et le système n'a pas assez d'énergie pour la rupture de ces agglomérats. Lors de la deuxième disersion ce sont ces fragments issus de la croûte de la microverle qui sont brisés. Les deux phénomènes (infiltration ou réarrangements des agrégats) pouvant provoquer la disersion secondaire sont des processus lents, c'est pour cela que la désagglomération secondaire intervient bien après le module  $Ge_{max}$  lors du mélangeage.

## 5. Conclusion

A l'occasion de ce chapitre 4, plusieurs points complémentaires à ceux du chapitre 3 ont été abordés. La structure du réseau de charge a ainsi été étudiée à partir des descripteurs de dispersion obtenus, mais en surimposant l'effet de la surface spécifique des silices. De même, la caractérisation des interactions charge-matrice a été complétée via la définition de la surface d'adsorption du SBR à la silice ( $S_{mol}$ ). Avec l'objectif de soustraire des propriétés physico-chimiques telles que l'effet de la surface spécifique ou le nombre de groupements silanols, l'énergie surfacique de cohésion est déterminée pour chacune des silices. Cette valeur est indépendante des conditions opératoires (taux de cisaillement, taux de charge) et traduit la force des interactions charge – charge pour des silices non recouvertes par du SBR physisorbé. Dans ce chapitre, nous avons aussi travaillé sur la fractalité du système chargé. Les dimensions fractales, selon nos conditions de mélange, ont donc pu être déterminées via l'outil rhéologique couplé à la mesure du taux d'élastomère lié. Les valeurs déterminées sont en adéquation avec celles présentées dans la littérature.

Le chapitre 4 a également révélé toute sa pertinence dans la modélisation des données obtenues en rhéologie. Le module  $G_e(t)$  a ainsi été défini avec précision et cela a abouti à un paramètre décrivant l'aptitude des silices à se désagglomérer (le paramètre  $\tau_d$ ). La modification du modèle de Leonov, concernant le module  $G''$  obtenu lors de balayage en déformation, a montré toute son importance dans la caractérisation de la rupture des agglomérats. En effet, en corrélant les résultats issus de la modélisation du module de perte  $G''$  à ceux obtenus en MET pour la rupture des agglomérats, il a été possible de déterminer la contrainte de rupture pour un agglomérat, en fonction du temps de mélange.

Ce chapitre a permis de compléter le socle des caractérisations de la dispersion dynamiques (cinétique et état final) des systèmes chargés. Toutes ces connaissances seront utilisées dans le chapitre suivant afin de rendre l'effet de l'agent de coulage sur la phase de dispersion.





## **CHAPITRE 5 : Dispersion en présence d'un agent de couplage**



## Chapitre 5 : Dispersion en présence d'un agent de couplage

### 1 Protocoles et méthodes de caractérisations utilisés

Différents types de mélanges sont réalisés afin d'étudier le rôle et l'influence de l'agent de couplage (le TESPT) sur la cinétique et l'efficacité de la dispersion de la silice dans le SBR. Plusieurs voies d'utilisation du TESPT sont testées afin de comparer les modes d'action de l'agent de couplage lors de la dispersion. Différentes stratégies de mélange sont ainsi proposées dans le but de mettre en œuvre les systèmes chargés présentant divers scénarios de dispersion. Ces derniers sont alors caractérisés à partir des descripteurs de dispersion obtenus (chapitre 2).

#### 1.1 Procédé de mélangeage

Dans la littérature des mélanges de ce chapitre, l'agent de couplage est généralement introduit avec une fraction massique correspondant à  $(10.0 \pm 0.5)$  phcs. Il est rappelé que la quantité de TESPT introduite est en unité « phcs » (pour cent silane), c'est à dire qu'un phcs équivaut à un gramme d'organosilane pour 100 g de silice introduite. Une fraction massique correspondant à 10 phcs permet de couvrir théoriquement une grande majorité (environ 4/5) de la surface totale disponible en silice.

Les protocoles de mélangeage utilisés dans ce chapitre sont définis ci-après et sont inspirés de celui qui est utilisé chez Michelin [MIC 02]. Afin de pouvoir étudier la cinétique et les scénarios de dispersion en présence d'agent de couplage, nous choisissons d'introduire l'agent de couplage et la silice en une seule fois. Chez Michelin, une première fraction de 2/3 de la silice et contenant le TESPT est introduite puis c'est le dernier tiers qui est introduit. Cette méthode d'introduction de la silice en deux étapes ne permet pas l'étude de la cinétique de désagglomération. La quantité d'agent de couplage utilisée est de 10 phcs.

Le protocole de mélangeage avec agent de couplage est similaire à celui utilisé pour les mélanges classiques SBR + silice (cf. chapitre 2). Bien qu'il existe plusieurs types de mélanges dans ce chapitre, les protocoles ne diffèrent que par le mode d'introduction de l'agent de couplage (temps, quantité, type d'ajout). Selon le mode d'introduction de l'agent de

coulage, les scénarios et la cinétique de dispersion varient. Les protocés des divers modes d'introduction du TESPT sont définis ci-après :

- ❖ Mélanges classiques dont le protocole est similaire à celui correspondant aux mélanges entre le SBR et la silice présentés lors du chapitre 3. C'est aussi à partir de ce type de procédé de mélange que des essais à taux de TESPT variables sont réalisés.
- ❖ Mélanges avec introduction initiale de l'agent de coulage avec la silice. En l'absence de la matrice, l'agent de coulage est introduit par voie solvant suivi d'une homogénéisation mécanique afin que le TESPT puisse se lier chimiquement et recroisement avec la silice.
- ❖ Mélanges avec une introduction initiale de l'agent de coulage dans la matrice. En l'absence de la charge, le TESPT est introduit dans l'élastomère lors d'un ré-malaxage. La dispersion du TESPT dans le SBR est souhaitée la plus homogène possible. Ainsi, un ré-malaxage en mélangeur interne de 10 minutes est effectué.

Pour chacun des essais réalisés avec le TESPT, le protocole d'introduction est donc le même que celui présenté pour les mélanges similaires sans agent de coulage. Soit c'est l'agent de coulage qui est simplement ajouté à l'un ou l'autre des deux composants du mélange entre le SBR et la silice, soit c'est la quantité de l'agent de coulage introduite qui varie. La proportion de l'agent de coulage introduit étant mineure par rapport aux proportions de silice et de SBR, on admet que le TESPT ne modifie pas le taux de remélissage du mélangeur interne. Les nouveaux protocoles n'engendrent aucune modification majeure sur le procédé de mélangeage établi au chapitre 2 et présenté dans la Figure 114 :

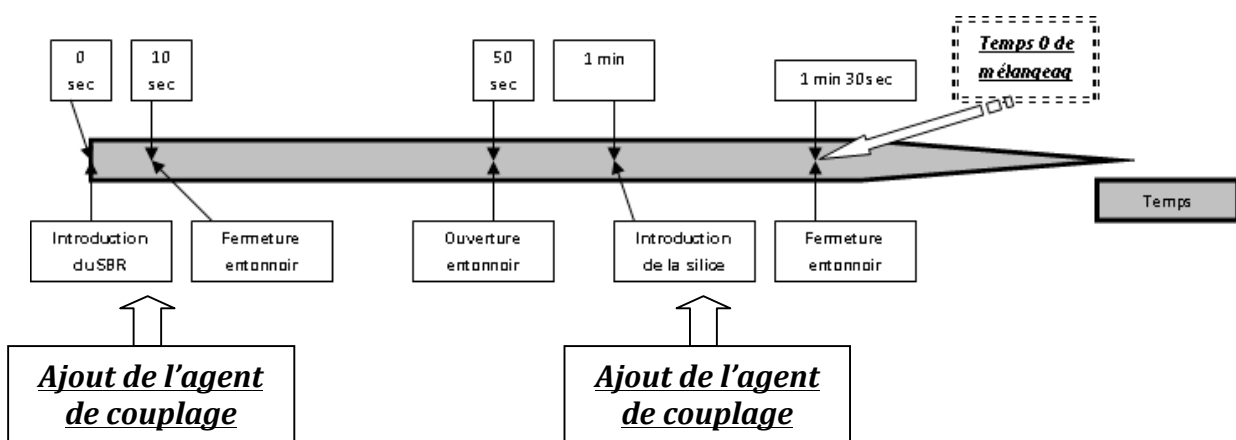


Figure 114 : Frise chronologique des stratégies de mélange concernant l'introduction du TESPT

En résumé, l'ajout de l'agent de coulage se réalise soit simultanément avec l'introduction de la silice, soit lors de l'introduction du SBR. La Figure 115 compare l'évolution du couple pour les mélanges similaires du SBR avec la silice Z1115MP, en conditions classiques avec ou sans agent de coulage.

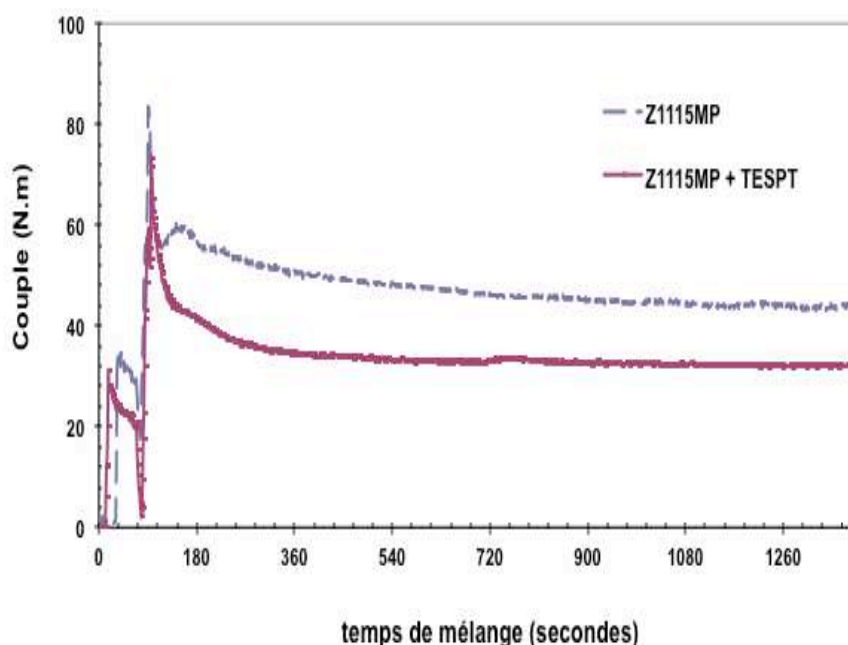


Figure 115 : Evolution du couple, Z1115MP avec ou sans TESPT

En ce qui concerne l'évolution de la température lors du mélange de la Z1115MP et du SBR avec ou sans agent de coulage, il n'y a aucune différence notable. Les auto-échauffements sont aussi les mêmes et les stabilisations à la température souhaitée à 130°C sont équivalentes aux données observées pour un mélange similaire entre SBR et silice. L'agent de coulage n'a donc pas d'effet direct sur la température de mélangeage. En analysant le couple de mélangeage obtenu avec ou sans agent de coulage pour la Z1115MP (Figure 115b), il est observé que le couple obtenu dans le cas de la présence d'agent de coulage est beaucoup plus faible que celui obtenu pour le mélange similaire entre la silice et le SBR. Or, une diminution du couple est induite par une plus faible résistance du milieu vis-à-vis des rotors et elle est caractéristique d'une augmentation de la cinétique de désagglomération [MAN 97]. La littérature corrobore ce fait puisque l'agent de coulage réduit les interactions charge-charge en accélérant la cinétique de dispersion. Cette observation semble traduire une désagglomération plus rapide grâce à l'agent de coulage. Cela devra être confirmé dans ce chapitre, lors de l'analyse de l'état final et de la cinétique de la dispersion à l'aide des

descripteurs de dispersion (taille des agrégats et interactions entre charge et matrice), avec ou sans agent de couplage.

## 1.2 Stabilité de l'agent de couplage

L'agent de couplage utilisé se doit d'être stable sous l'effet du cisaillement et de l'élévation de la température dans le mélangeur interne. Cette stabilité est étudiée afin de s'assurer que le TESPT ne se dégrade pas ou peu en cours de mélangeage. Dans la littérature on trouve que les liaisons soufre-soufre au sein du TESPT sont des liaisons fragiles et qu'elles peuvent entraîner une co-condensation des molécules de TESPT. Les molécules d'agent de couplage peuvent aussi se dégrader pour de fortes températures. Dans la littérature, concernant le cas d'un renforcement du caoutchouc naturel par des charges (cendres industrielles), si un fort taux d'agent de couplage intervient alors la qualité du TESPT diminue [HOR 04]. Le motif de cette dégradation est une réaction d'auto-condensation des molécules de TESPT. Ce phénomène entraîne les formations de mono ou multicouches de molécules de polysiloxane (Si-O-Si) à la surface des cendres industrielles. Toujours selon Horrera-Franco, l'auto-condensation est une réaction de chimie organique pour laquelle un composé organique possède un groupement carbonyle jouant le rôle double d'électrophile et de nucléophile lors d'une aldolisation symétrique.

La méthode envisagée pour caractériser la stabilité de l'agent de couplage consiste à mélanger, au sein du mélangeur interne, du TESPT avec l'élastomère. Cet essai est réalisé dans les conditions opératoires de mélangeage habituelles des mélanges entre SBR et silice. La caractérisation de l'éventuelle dégradation s'effectue par spectroscopie infrarouge à divers temps de malaxage entre le SBR et le TESPT.

Nous présentons ci-après l'étude réalisée sur la stabilité de l'agent de couplage lors du mélange entre l'agent de couplage et le SBR. Les conditions opératoires en mélangeur interne sont les suivantes : vitesse des rotors à 50 r/min, température de la cuve à 120°C, 50 g de SBR et 3 g de TESPT correspondant à un remouillage de 70% de la cuve. Des prélèvements d'échantillons destinés à une analyse en spectroscopie infrarouge sont réalisés à 1, 15 et 50 minutes. Les spectres des mélanges entre SBR et TESPT sont comparés avec ceux du SBR et du TESPT.

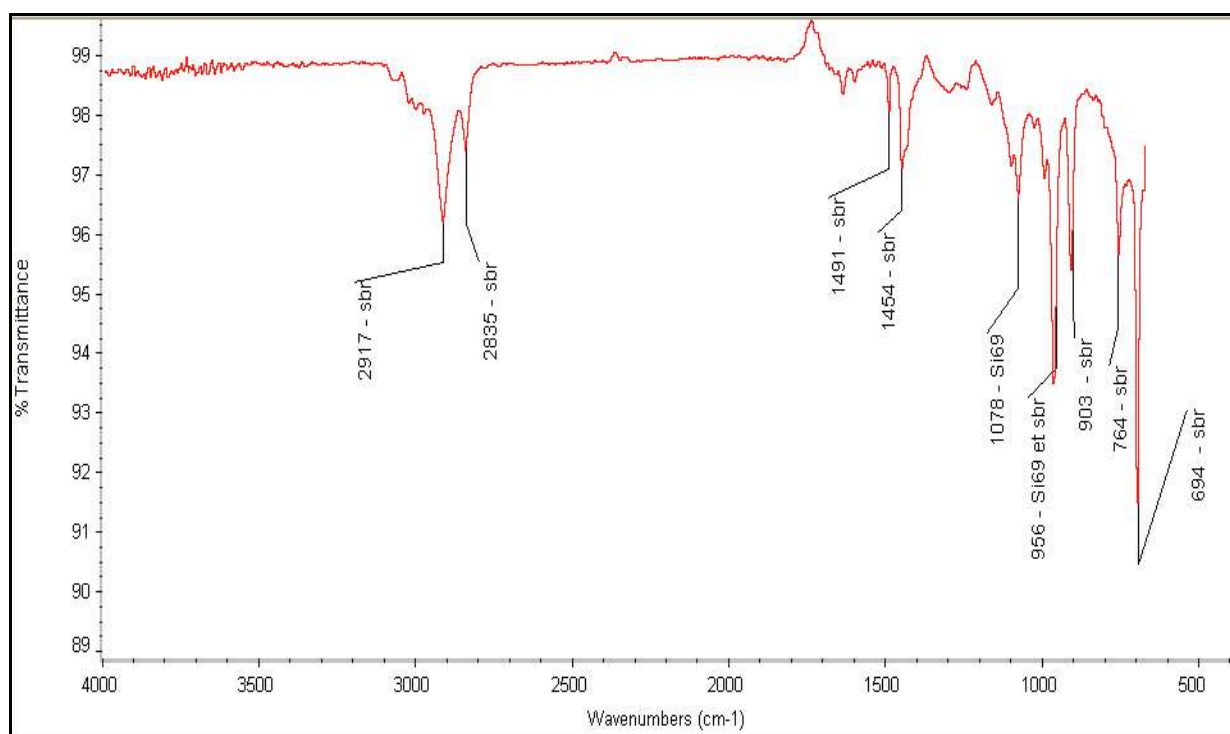
L'agent de coulage utilisé est un organosilane bifonctionnel (ou bi-é). Ses liaisons moléculaires caractéristiques sont identifiées par l'intermédiaire de la spectroscopie FTIR. Le plus significatif de notre agent de coulage TESPT est le suivant :

- Si – OR (alkoxysilane:  $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ , intensité forte et large)

Les spectres à 1, 15 et 50 minutes de mélangeage sont étudiés. Les bandes observées en transmission sont analysées afin de savoir si elles correspondent au SBR ou au TESPT. Les éventuelles bandes pouvant correspondre à une dégradation du TESPT sont :

- Si – H (silane :  $2100 - 2360 \text{ cm}^{-1}$ , intensité forte)
- Si – CH<sub>3</sub> (méthysilane :  $1250 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ , intensité forte et fine)
- Si – O – Si (siloxane :  $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ )

Le spectre obtenu après 50 minutes de mélangeage pour un essai réalisé entre le SBR, la silice et l'agent de coulage est présenté dans la Figure 116 :



**Figure 116 : Spectre FTIR, 50 minutes de mélange en présence d'agent de coulage**

La Figure 116 montre qu'il n'y a pas d'évolution pour la matrice de SBR qui a été mélangée avec l'agent de coulage durant 50 minutes. Quel que soit le temps de mélangeage de 1 à 50



minutes, tous les spectres sont identiques : les bandes observées sont les mêmes aussi bien en termes de positions (nombre d'ondes) et d'intensité des bandes (% transmittance).

L'analyse des spectres d'absorption infrarouge pour chacun des temps de mélange entre le TESPT et le SBR traduit une stabilité de l'agent de coulage vis-à-vis la création de nouveau composé chimique. Aucune nouvelle bande, caractérisant une liaison chimique issue d'un produit de dégradation de notre organosilane, n'apparaît sur les différents spectres. Néanmoins, les spectres FTIR obtenus ne nous permettent pas de conclure quant à une éventuelle polymérisation du TESPT (auto-condensation du TESPT par élimination de molécules d'eau) puisque dans ce cas précis aucune liaison nouvelle n'est formée : pas de modifications du spectre. La bande d'absorption à 1075  $\text{cm}^{-1}$ , qui traduit une co-condensation du TESPT via la création de plus de liaisons Si-O-Si, n'évolue pas. L'auto-condensation représentée par Herrero & al [HOR 04] peut être estimée comme nulle ou négligeable lors de nos mélanges avec le TESPT.

### 1.3 Caractérisation de l'interphase

Selon la littérature, la dispersion de la silice en présence d'un agent de coulage modifie la cinétique de dispersion par rapport aux mélanges simples entre le SBR et la silice. Par conséquent, cela doit entraîner des modifications dans la constitution de l'interphase. Cette dernière est caractérisée en mesurant le taux d'élastomère lié, comme lors du chapitre 3. Cependant, cette interphase ne correspond pas à une simple physisorption du SBR sur la silice puisque le TESPT réagit théoriquement avec la plupart des groupements silanols en surface de la silice [DUG 03, REN 06, PAR 03]. Ainsi des questions essentielles se posent :

- Tous les groupements silanols sont-ils recouverts par l'agent de coulage ?
- Quelle est la surface de silice nécessaire pour le greffage de l'agent de coulage ?
- Le SBR lié physiquement à la charge existe-t-il encore dans les mélanges en présence d'un agent de coulage ? Si oui, quelle est la compétition entre chimisorption et physisorption ?

La caractérisation de l'interphase des nanocomposites obtenus à partir des mélanges faisant intervenir l'agent de coulage est essentielle, elle va permettre la compréhension des scénarios de dispersion en présence d'un agent de coulage. Toujours selon la littérature, il est

Il est à noter que la mesure du taux d'élastomère se fait à l'aide du solvant toluène pour les mélanges faisant intervenir un agent de coulage [CHO 03], tandis que le solvant THF est utilisé pour des mélanges simples entre le SBR et la silice. Dans notre cas, si le TESPT a été utilisé, les mesures du taux d'élastomère lié sont réalisées avec le solvant toluène.

Le Tableau 32 résume les caractéristiques des solvants et des protocoles utilisés pour la détermination des taux d'élastomère lié des mélanges réalisés avec l'agent de coulage. En utilisant le solvant toluène, le protocole utilisé dans la technique de caractérisation évolue légèrement puisque le temps nécessaire aux quatre lavages passe de une à quatre semaines. L'analyse est donc plus longue avec le toluène. À l'inverse on remarque que le solvant THF ne permet pas la mesure du taux d'élastomère lié en présence d'agent de coulage.

<i>Mesure du % de BdR possible?</i>	<b><u>THF</u></b>	<b><u>Toluène</u></b>
<b><u>SBR + silice</u></b>	Oui (1 semaine)	Oui (4 semaines)
<b><u>SBR + silice + TESPT</u></b>	Non	Oui (4 semaines)

**Tableau 32 : Caractéristiques des solvants lors des mesures de %BdR**

Nos mesures du Bound Rubber ne sont pas en accord avec les travaux précédents de Choi [CHO 01] et Leblanc [LEB 01] puisque ceux-ci indiquent respectivement que l'organosilane augmente ou diminue le taux d'élastomère lié par rapport aux mesures effectuées sans agent de coulage. Leurs résultats sont en contradiction. Ces différences proviennent en fait du mode opératoire utilisé lors de la mesure des taux d'élastomère lié.

Nous réalisons également une étude afin de comparer les mesures des taux d'élastomère lié réalisées au toluène, avec ou sans agent de coulage. L'objectif étant la comparaison de la mesure au THF ou au toluène. Si, les résultats sont les mêmes alors cela signifie la possibilité de comparer les mesures de %BdR(t) avec ou sans TESPT. Les résultats obtenus à l'aide du toluène dans ce chapitre sont comparés avec ceux obtenus lors du chapitre 3 avec le THF.

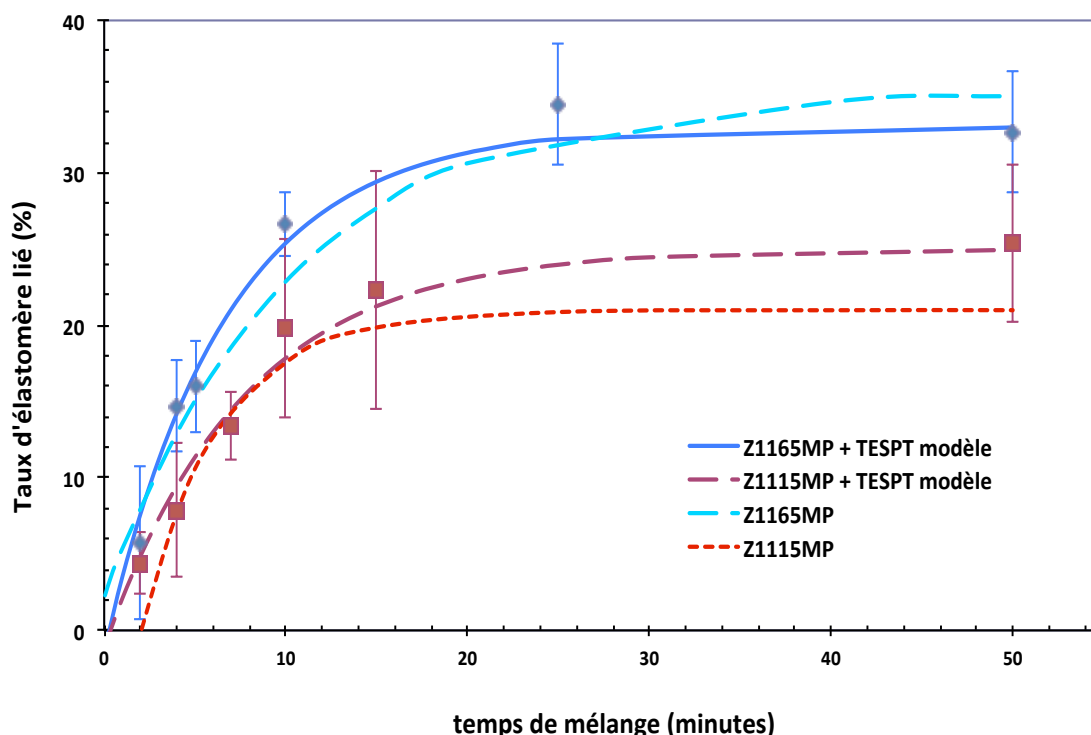


Figure 117 : Mesure du %BdR(t), comparaison entre THF et toluène, silices industrielles

La Figure 117 précédente montre les résultats obtenus avec le solvant toluène et les compare avec ceux obtenus sans agent de couplage. La mesure au THF a été précédemment déterminée : on avait trouvé  $36.5 \pm 3.9$  % de BdR. On mesure alors le %BdR à l'aide du toluène et on trouve  $35.6 \pm 0.6$  %. En considérant l'incertitude de mesure, l'évolution du %BdR(t) d'un mélange avec le TESPT (mesuré au toluène) est la même que celle mesurée au THF pour un mélange témoin entre silice et SBR. Par conséquent, la mesure du taux d'élastomère lié d'un mélange sans TESPT avec le THF ou avec le Toluène (Figure 117) n'a pas d'importance. Ainsi, il est possible de comparer les mesures de %BdR(t) avec ou sans TESPT.

## 2 Cinétique de dispersion en présence d'un agent de couplage pour des mélanges classiques

Les mêmes techniques de caractérisation que celles rencontrées précédemment pour les mélanges au protocole classique entre le SBR et la silice sont utilisées. Les paramètres élémentaires de dispersion décrits dans les parties précédentes restent valables dans le cas de la dispersion en présence d'un agent de couplage et sont utilisés ci-après. Les résultats

obtenus en présence de l'agent de coulage sont comparés entre eux afin de rendre l'impact du TESPT sur la cinétique et l'efficacité de la dispersion selon son mode d'introduction.

## 2.1 Utilisation des descripteurs de dispersion

Le graphique de la Figure 118 montre les évolutions de ce module  $Ge(t)$  pour un des mélanges entre le SBR et la silice avec ou sans agent de coulage. Dans le cas du mélange avec l'agent de coulage, l'augmentation du module  $Ge(t)$  correspondant à la rupture des agglomérats est très réduite sur la Figure 118, c'est-à-dire que le module correspondant à  $Ge_{max}$  (l'éclatement de tous les agglomérats) est atteint pour un temps inférieur à 2 minutes de mélange.

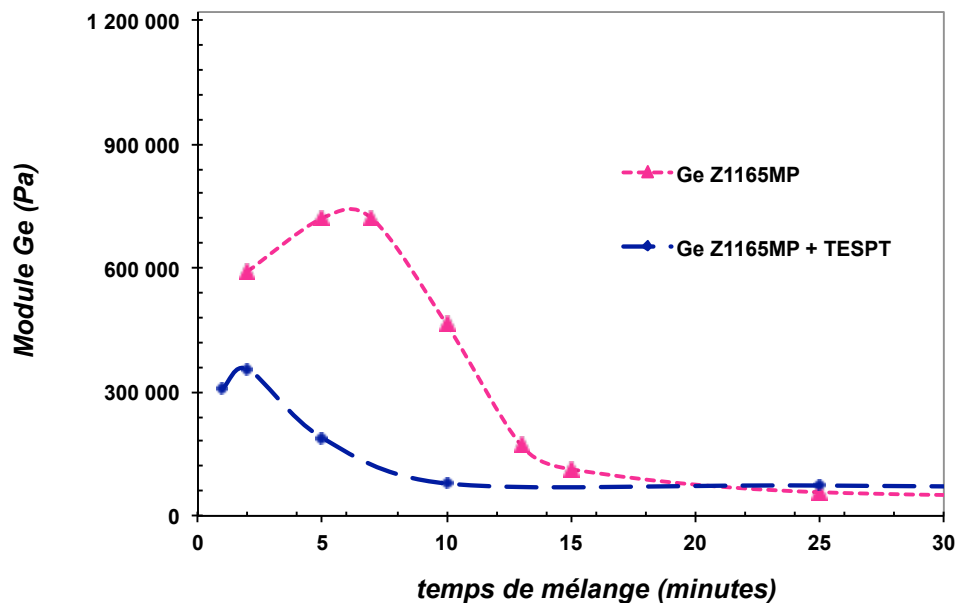
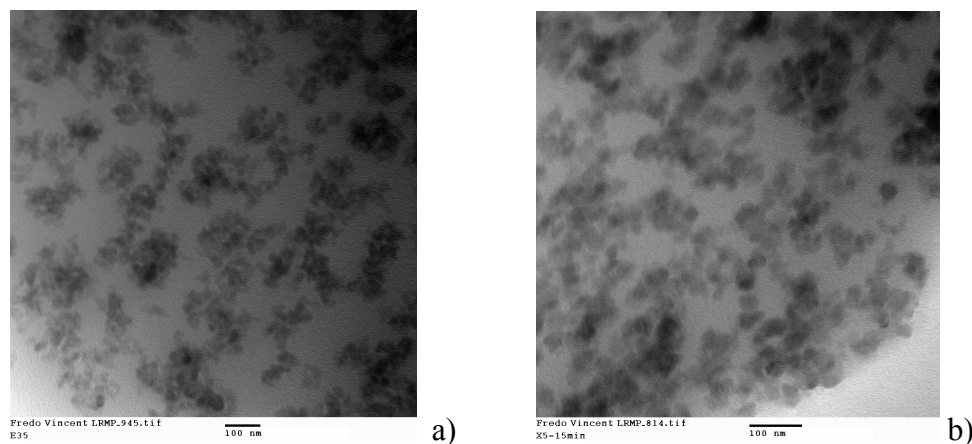


Figure 118 : Mesure du module  $Ge(t)$ , influence de l'agent de couplage, Z1165MP

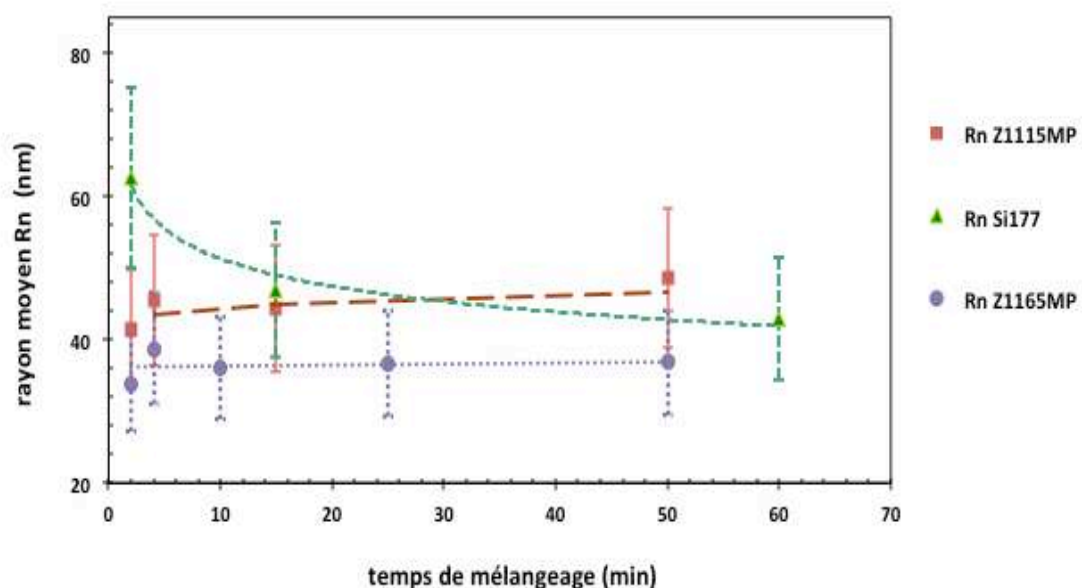
A travers le graphique de la Figure 118 représentant les variations du module  $Ge$  au cours du temps de mélangeage, on comprend que l'efficacité et/ou la cinétique de désagglomération en présence de TESPT sont très différentes des mélanges réalisés sans agent de coulage. Celui-ci se lie rapidement à la silice après son introduction et diminue la probabilité de réagglomération entre les silices comme cela a été décrit dans le chapitre 1 bibliographique. À l'aide de l'outil rhéologique, nous confirmons l'idée d'une cinétique de dispersion plus rapide avec la présence de l'agent de coulage.

Nous cherchons désormais à confirmer le fait que la cinétique de désagglomération est plus rapide à l'aide des autres méthodes de caractérisation de la dispersion. Les analyses en MET nous permettent le calcul des paramètres élémentaires de dispersion pour une silice greffée par le TESPT nous permettent d'analyser l'efficacité de la dispersion.



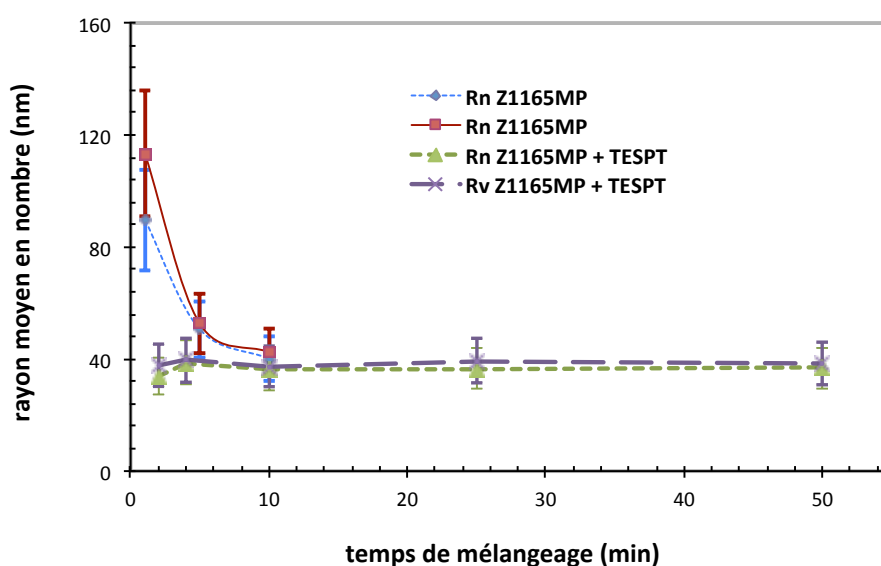
**Figure 119 : Images MET, sans TESPT (a) et avec TESPT (b), silice Z1115MP**

Les clichés a) et b) de la Figure 119 représentent respectivement la silice Z1115MP mélangée avec le SBR durant 25 minutes et le mélange durant 15 minutes entre la silice Z1115MP, l'agent de coulage et le SBR. La différence de temps de mélange n'a pas d'incidence sur le résultat final puisque nous sommes pour ces deux essais dans la zone terminale du mélangeage : plateau aux temps longs pour le module  $G_e(t)$ . Connaissant la différence d'échelle entre les deux photographies, il est extrêmement difficile de conclure à l'œil nu quant à une différence visuelle de l'état de dispersion. C'est l'utilisation des logiciels de traitements d'images (Gimp et ImageJ) qui va permettre une étude poussée de la taille des agrégats et des agglomérats avec ou sans agent de coulage. Les résultats représentant le rayon moyen en nombre  $R_n(t)$  pour les agrégats de différentes silices sont regroupés dans la Figure 120 et la Figure 121.



**Figure 120 : Evolution du rayon moyen en nombre des agrégats, impact du TESPT**

Concernant les silices industrielles Z1115MP et Z1165MP mélangées en présence de TESPT, il est observé que la taille des agrégats est constante quel que soit le temps de mélange. La fin de désagglomération des silices industrielles s'effectue avant 2 minutes de mélange. Selon la Figure 120 concernant la silice Si177, il est observé une légère chute du rayon moyen en nombre des agrégats de 60 nm (à 2 minutes) à 40 nm pour la taille finale des agrégats. La cinétique de désagglomération dans le cas de la silice Si177 semble être plus lente que celle des silices industrielles puisque la stabilisation du  $Rn(t)$  est atteinte plus tardivement que celle des silices Z1115MP et Z1165MP.



**Figure 121 : Evolution de  $Rn(t)$ , présence ou non du TESPT, silices industrielles**

L'analyse des évolutions des  $R_n(t)$  pour les silices industrielles avec ou sans agent de coulage à partir de la Figure 121 témoigne bien de l'effet de l'agent de coulage. Contrairement aux mélanges réalisés sans TESPT, la cinétique de désagglomération est plus rapide en présence de TESPT puisque la taille finale des agrégats est obtenue dès les temps courts de mélangeage.

Les mesures des modules  $G_e(t)$  pour chacune des trois silices représentées à partir de 1 minute de mélangeage sont représentées dans la Figure 122.

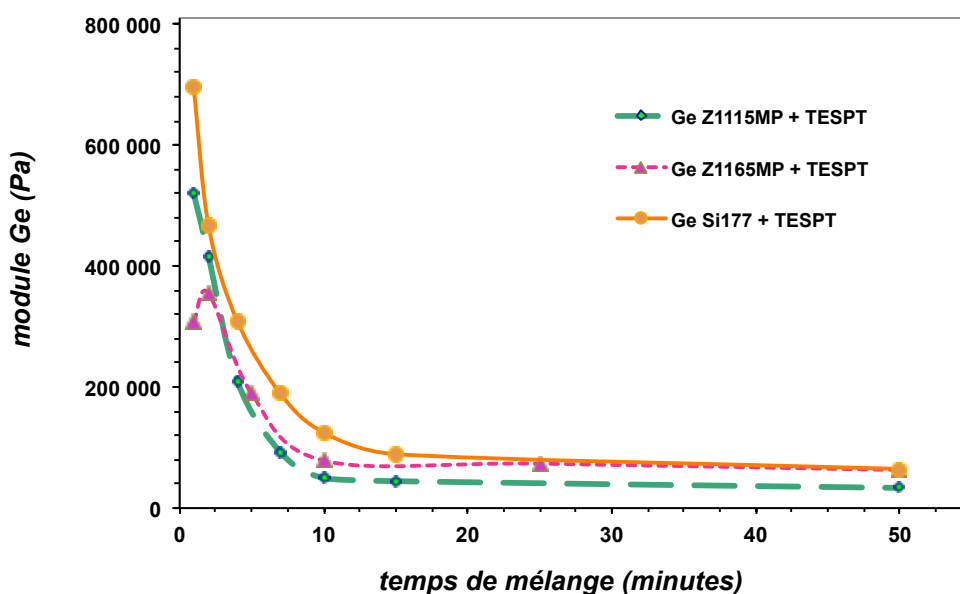


Figure 122 : Mesure du  $G_e(t)$  en présence d'agent de coulage

Dans le cas des silices industrielles, la phase de croissance du module  $G_e$  correspondant à la désagglomération des silices n'est pas observée puisque celle-ci est pour des temps plus courts de mélange (la désagglomération est trop rapide). Par conséquent, la désagglomération de la silice (rupture des agglomérats) a lieu avant 1 minute de mélangeage pour les silices Z1115MP et Z1165MP. A contrario, la silice Si177 présente bien une croissance du module  $G_e(t)$  de 1 à 2 minutes de mélangeage. Ces observations sont en parfaite adéquation avec les résultats obtenus précédemment à partir des images MET.

Les deux silices industrielles, en présence d'agent de coulage, ont une cinétique de désagglomération très rapide par rapport à celle de la silice Si177. L'agent de coulage ne modifie pas l'état final de dispersion d'un point de vue morphologique (taille des agrégats, arrangements des agrégats, ...) mais il semble avoir un intérêt pour réduire la ré-

agglomération (diminution de la cohésion). En résumé, le module  $G_e(t)$  confirme que le TESPT est un atout pour accroître la cinétique de dispersion.

Les caractérisations rhéologiques en spectroscopie mécanique non linéaire ne sont pas utiles pour les mélanges avec l'agent de couplage puisque les processus de désagglomération sont antérieurs aux temps des mélanges effectués.

Les variations du taux d'élastomère en fonction du temps de mélange sont représentées ci-après et vont permettre la caractérisation des interactions charge-matrice.

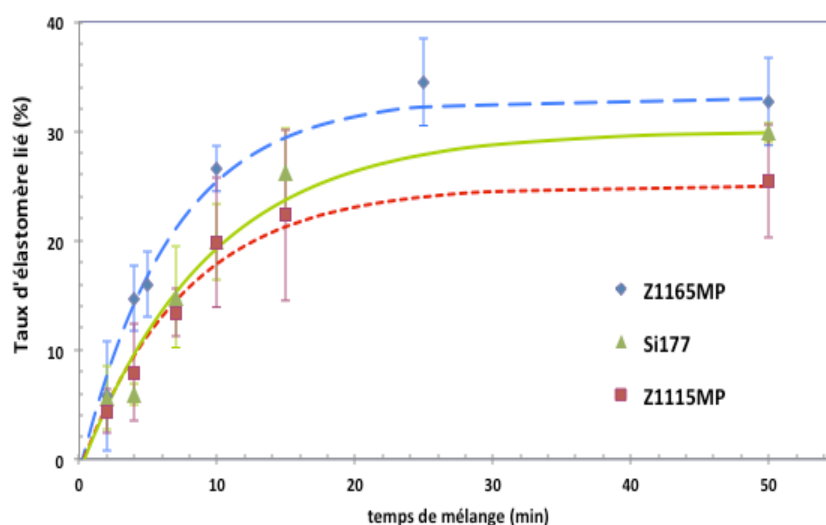


Figure 123 : Mesure des %BdR(t) en présence d'agent de couplage

La Figure 123 montre que, pour chacune des silices, le taux d'élastomère lié croît rapidement en début de mélangeage puis atteint un palier plus ou moins important correspondant au taux d'élastomère maximal. Ce dernier taux est plus important dans le cas de la silice Z1165MP et moins important pour la Z1115MP. Les évolutions du taux d'élastomère lié pour chacune des silices, en présence de l'agent de couplage, montrent une évolution similaire à celle des mélanges sans agent de couplage. Pour les mélanges réalisés sans agent de couplage, la chute du module  $G_e$  illustre la déhysorption du SBR. C'est toujours le cas pour les mélanges avec le TESPT puisque la présence de l'agent de couplage chimisorbé à la surface de la silice n'inhibe pas la déhysorption du SBR puisque leurs surfaces de greffage respectives ne sont pas du même ordre de grandeur. En effet, le TESPT se lie avec une fonction silanol alors que le SBR s'adsorbe sur une centaine de nanomètre carré. De plus, le principe d'adsorption du SBR reste le même que celui rencontré lors des mélanges simples (cf. chapitre 3).



	Rayon final des agrégats, obtenu en MET (en nm)	$t_{(G_{max})}$ (min)	%BdR maxi
<b>Z1115MP</b>	$39 \pm 8$	2	$25 \pm 3$
<b>Z1115MP + TESPT</b>	$49 \pm 10$	< 2	$25 \pm 3$
<b>Z1165MP</b>	$40 \pm 8$	5	$37 \pm 3$
<b>Z1165MP + TESPT</b>	$37 \pm 7$	< 2	$33 \pm 3$
<b>Si 177</b>	$52 \pm 10$	2	$29 \pm 3$
<b>Si 177 + TESPT</b>	$45 \pm 9$	2	$30 \pm 3$

Tableau 33 : Comparatif des mélanges avec ou sans agent de coulage

Le Tableau 33 résume les différences observées pour les résultats obtenus avec ou sans TESPT, et plusieurs conclusions en sont tirées :

- Concernant les résultats obtenus avec le MET, en tenant en considération la forte incertitude de mesure, on en déduit que la taille des agrégats n'est pas significativement modifiée pour le mélange d'une silice avec ou sans l'agent de coulage.
- Les temps correspondant au maximum de dispersion ( $G_{max}$ ), obtenus grâce à l'outil rhéologique, sont franchement réduits pour les deux silices industrielles dans le cas des mélanges avec agent de coulage.
- Les taux d'élastomère lié maximum sont inchangés avec ou sans agent de coulage. Dans le cas particulier des mélanges avec le TESPT, l'agent de coulage ne gêne pas la thysorption du SBR. La compétition entre chimisorption du TESPT et thysorption du SBR est étudiée dans les prochains paragraphes.

Comme dans le cas des mélanges sans TESPT, les propriétés physico-chimiques des silices (surfaces spécifiques,  $\text{pH}$ ) influent la dispersion dans le cas des mélanges avec agent de coulage. De plus, en présence d'agent de coulage, la présence de SBR thysorbé est mesurée : il est surprenant de mesurer qu'en présence de TESPT les taux d'élastomères liés sont les mêmes que sans (dans ces conditions opératoires). Cela fera l'objet d'une étude plus approfondie dans les paragraphes suivants jusqu'où on aurait pu penser que le TESPT inhibe la

formation de Bound Rubber. Enfin, la détermination des paramètres élémentaires de dispersion et leur comparaison avec ceux obtenus sans agent de coulage vont apporter de nouvelles informations quant aux mécanismes et cinétiques de dispersion en présence d'un agent de coulage.

## 2.2 Modélisation et paramètres élémentaires

La corrélation entre les mesures du taux d'élastomère lié et le module  $G_e(t)$  est réalisée comme dans le cas des mélanges simples entre silice et SBR (cf. chapitre 4). En effet, du SBR s'est adsorbé à la silice malgré la chimisorption du TESPT, ce qui signifie que tout le TESPT ne s'est pas chimisorbé à la silice ou que le TESPT ne gêne pas l'adsorption. Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'impact de l'agent de coulage sur l'énergie surfacique de cohésion mesurée via le calcul direct à partir du module  $G_e^0$ . Le module  $G_e(t)$  est gouverné par l'énergie d'interaction entre agrégats et par l'adsorption du SBR à la charge. C'est une énergie surfacique de cohésion pour des silices greffées chimiquement par le TESPT qui est ici calculée. Les valeurs doivent être différentes de celles trouvées au chapitre 4 pour une silice non greffée. En effet, l'agent de coulage lié chimiquement à la silice doit modifier les interactions charge-charge.

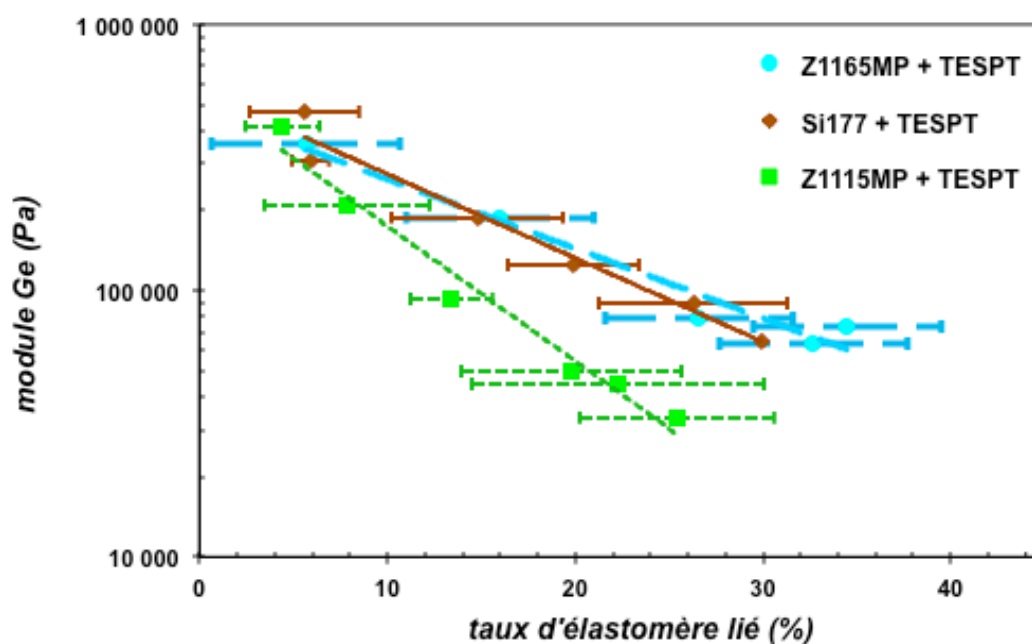


Figure 124 : Corrélation entre  $G_e(t)$  et %BdR(t) en présence de TESPT

La Figure 124 montre les résultats obtenus pour les corrélations. Les coefficients directeurs sont différents de ceux obtenus pour les mélanges simples entre la silice et le SBR. De même, les modules  $G_e$ , caractéristiques du réseau de charge, sont différents selon la silice utilisée.

Les valeurs de ces paramètres élémentaires de dispersion sont représentées dans le Tableau 34.

<b><i>Silices</i></b>	Surface d'adsorption du SBR sur la silice <b><math>S_{mol}</math></b> (nm <sup>2</sup> )	<b>Energie surfacique de cohésion</b> (J/m <sup>2</sup> ) via le calcul direct avec $G_e$	<b>Constante k</b> (s <sup>-1</sup> ) de l'adsorption du SBR à la charge
<b>Z1115MP</b>	<b>101 ± 6</b>	<b>0,124 ± 0,009</b>	<b>0.10</b>
<b>Z1115MP + TESPT</b>	<b>98 ± 4</b>	<b>0,015 ± 0,007</b>	<b>0.13</b>
<b>Z1165MP</b>	<b>96 ± 4</b>	<b>0,420 ± 0,007</b>	<b>0.10</b>
<b>Z1165MP + TESPT</b>	<b>102 ± 4</b>	<b>0,009 ± 0,005</b>	<b>0.15</b>
<b>Si 177</b>	<b>135 ± 6</b>	<b>0,055 ± 0,005</b>	<b>0.08</b>
<b>Si 177 + TESPT</b>	<b>130 ± 5</b>	<b>0,006 ± 0,003</b>	<b>0.11</b>

**Tableau 34 : Paramètres élémentaires, influence de l'agent de couplage TESPT**

Les énergies surfaciques de cohésion sont calculées afin de mesurer quantitativement l'effet de l'agent de couplage sur les interactions charge-charge. Les valeurs des autres paramètres élémentaires de dispersion ( $S_{mol}$  et la constante k) sont également analysées, selon la présence ou non de l'agent de couplage :

- ✓ Les surfaces  $S_{mol}$  correspondant à la surface d'adsorption du SBR à la charge sont similaires à celles trouvées dans le cas des mélanges simples entre SBR et silice car les mesures des taux d'élastomère lié maximums sont identiques. Il n'y a pas moins de surface de silice accessible par le SBR. Les molécules de TESPT chimisorbées ne modifient pas la surface de physisorption du SBR. Il est aussi nécessaire de se poser des questions sur le rendement de greffage du TESPT puisque si ce dernier s'est totalement greffé chimiquement, alors 4/5 de la surface de la silice est occupée par le TESPT (pour 10 %).
- ✓ Les énergies surfaciques de cohésion sont beaucoup plus faibles en présence de TESPT. L'agent de couplage réduit les interactions charge-charge en inhibant les ré-agglomérations, réduisant ainsi drastiquement l'énergie surfacique de cohésion au sein

du réseau de silice. La raison de ce phénomène est que le TESPT brise les liaisons hydrogènes qui permettent la cohésion du réseau de charge.

- ✓ La constante  $k$  caractéristique de la cinétique de greffage du SBR à la charge sans TESPT est réduite par rapport aux mélanges avec TESPT. Le coefficient de réduction de la constante  $k$  mesurée en l'absence d'agent de coulage par rapport à celle des mélanges avec TESPT est environ de 1/3. La surface de silice accessible maximale est plus difficilement atteignable par les molécules de SBR qui peuvent s'adsorber puisque l'agent de coulage s'est chimisorbé très rapidement à la surface de la silice lors de la phase de désagglomération. Dans le cas de l'ajout de TESPT, il y a une différence entre la cinétique de greffage du SBR qui est réduite (constante  $k$  augmente) et la cinétique de désagglomération qui est augmentée.

La modélisation des modules  $G_e(t)$  est aussi réalisée afin de déterminer le paramètre  $\tau_d$  (défini par la relation 43). Dans le cas d'un mélange de Z1165MP en présence d'agent de coulage, le paramètre  $\tau_d$  ajusté vaut environ 1 alors qu'il vaut 0.03 pour un mélange simple entre le SBR et la silice Z1165MP. L'énergie consommée par la dispersion en l'absence de TESPT est donc bien plus forte que celle utile pour les mélanges avec l'agent de coulage. La mesure du  $\tau_d$  confirme le fait que le TESPT réduit l'énergie nécessaire à la dispersion de la silice. Autrement dit, le fait que le TESPT favorise la dispersion en évitant la réaggrégation des agrégats de silice est une nouvelle fois confirmée.

Suite au calcul direct de l'énergie surfacique de cohésion des silices avec ou sans agent de coulage, il est possible de conclure que le TESPT modifie les interactions charge-charge. Cependant, les interactions charge-matrice ne sont pas perturbées. En effet, malgré le fait que l'organosilane TESPT se lie chimiquement à la charge, le SBR s'adsorbe toujours à la charge. Ce résultat est surprenant, donc il est évident qu'il existe une compétition entre la physisorption du SBR et la chimisorption du TESPT à la charge. Désormais, il est nécessaire de caractériser d'avantage cette compétition. Pour cela, des mélanges entre le SBR, le TESPT et la silice doivent être réalisés, avec diverses stratégies de mélangeage et des taux de TESPT différents.

### 3 Compétition entre chimisorption du TESPT et physisorption du SBR à la charge

La compétition entre la physisorption de l'élastomère et le greffage par chimisorption de l'agent de couplage TESPT à la charge a été mise en évidence dans le paragraphe précédent. Ici, nous cherchons à étudier cette compétition en favorisant l'une ou l'autre des adsorptions physico-chimiques à la surface de la silice. L'objectif est de comprendre si la compétition entre chimisorption et physisorption évolue lorsque la stratégie de mélange est modifiée. La clé de cette compétition de greffage sur la silice est l'antagonisme entre la physisorption du SBR, qui est un processus lent mais favorisé par un important effet de nombre (beaucoup de SBR), et la chimisorption de l'agent de couplage selon un processus rapide mais défavorisé par sa faible concentration (peu de molécules TESPT introduites par rapport au SBR).

Pour chacune des deux possibilités de greffage sur la silice, les différentes stratégies de mélange proposées sont présentées dans le Tableau 35.

Type d'introduction de l'organosilane	Taux de TESPT en pcs (Z1115MP)	Greffage favorisé
Mélanges classiques	10.5 ± 0.5	physisorption
En excès	≈ 35	chimisorption
Introduction primaire du TESPT <b>sur la silice</b> via le solvant acétone	10.5 ± 0.5	Chimisorption
Introduction primaire du TESPT <b>lors du pré-malaxage avec le SBR</b>	10.0 ± 0.5	?

Tableau 35 : Stratégies de mélanges réalisées avec l'agent de couplage (TESPT)

Toutes ces stratégies de mélanges vont permettre une meilleure compréhension de l'effet de l'agent de couplage. En complément, une étude préliminaire concernant des mélanges à même temps de mélangeage mais à différents taux d'agent de couplage introduits est réalisée. Le but est notamment de comprendre si un taux critique d'agent de couplage existe.

### 3.1. Effet de la concentration en agent de couplage sur la dispersion

Dans ce paragraphe, l'impact du taux d'agent de couplage introduit lors du mélange est analysé pour des temps de mélangeage identiques (10 minutes). Le protocole est similaire à celui rencontré lors des mélanges précédents : 30% massique de silice Z1115MP, 130°C, 50 rpm. La différence réside uniquement dans le taux de TESPT introduit afin de savoir si la concentration en agent de couplage introduit influe ou non la cinétique de désagglomération. Le Tableau 36 résume les taux de TESPT (en %) pour chacun des mélanges réalisés.

N° de mélange (silice Z1115MP)	Taux de TESPT (en %)
1°)	0
2°)	2.9
3°)	3.7
4°)	8

Tableau 36 : Taux d'agent de couplage introduit dans les mélanges

L'objectif étant de définir le taux critique de TESPT nécessaire à l'optimisation de la cinétique de dispersion, à 10 minutes de mélange. Les taux d'élastomère lié n'ont pas été mesurés pour ces essais. Mais si on se fie au fait que les %BdR sont les mêmes pour des mélanges avec ou sans TESPT ; on fait l'hypothèse que les taux d'élastomère lié ne dépendent pas du taux d'agent de couplage, si ce taux n'excède pas 10,5 %. Les énergies E d'interactions entre les agrégats restent donc les mêmes. La méthode de caractérisation utilisée pour ces essais est le suivi des évolutions des modules de conservation G' en fonction de la fréquence de balayage (Figure 125).

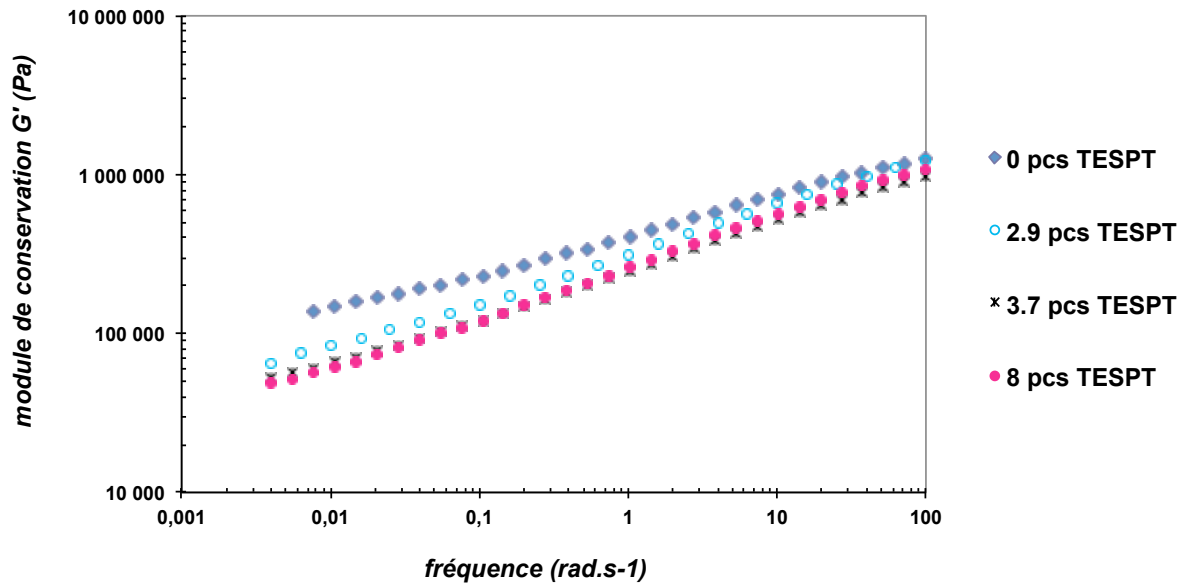


Figure 125 : Mesure du module  $G'$ , taux de TESPT, balayage en fréquence, silice Z1115MP

La Figure 125 traduit une dépendance du module  $G'$  par rapport aux différents taux de TESPT et pour un même temps de mélangeage (10 minutes). En première approximation, pour les interactions charge-charge à basse fréquence, il est observé une diminution puis une stabilisation du module  $G'$  lorsque le taux d'agent de coulage augmente. Pour cette silice Z1115MP mélangée 10 minutes, pour les taux supérieurs à 4 pcs, la réponse des interactions charge-charge n'est pas la même que celle obtenue pour les mélanges dont le taux de TESPT est inférieur à 4 pcs. Comme il est connu que le TESPT réduit la cinétique de désagglomération, on en déduit que la différence dans les allures des modules  $G'$  provient en fait d'une différence de structuration du réseau de charge suite à une cinétique de désagglomération différente, causée par une quantité initiale de TESPT différente.

Nous allons analyser, dans les prochains paragraphes, des séries de mélanges dont le taux de TESPT varie : 10,5 ou 35 pcs. Le but est de mieux caractériser l'influence du taux d'agent de coulage sur la cinétique de désagglomération puis de confirmer le fait qu'il existe une différence entre la cinétique de chimisorption et celle de physisorption selon les taux de TESPT introduits. Enfin, il sera intéressant d'étudier l'influence du taux critique de TESPT pour lequel la physisorption ou la chimisorption est favorisée.

### 3.2 Excès de l'agent de coulage

Précédemment nous avons étudié des mélanges silices + TESPT + SBR dans des conditions de mélanges similaires aux mélanges entre SBR et silice. Il a été observé que l'agent de coulage permet un accroissement de la cinétique de désagglomération. Cependant, l'évolution des taux d'élastomère lié reste la même avec ou sans l'organosilane. Cela sous-entend que la chélation de l'élastomère à la silice n'est pas perturbée par la présence du TESPT chimisorbé. Ce résultat est étonnant car l'agent de coulage doit modifier l'adsorption du SBR à la charge si toute la surface de la silice est recouverte par les molécules d'agent de coulage. De nouveaux essais sont réalisés avec un large excès d'agent de coulage dans le but de recouvrir la totalité de la surface des silices et de vérifier dans ce cas qu'il n'y a pas d'élastomère lié à la charge.

Dans le cas des mélanges précédents, le taux de l'organosilane introduit correspond à  $(10.0 \pm 0.5)$  %, c'est-à-dire à un recouvrement potentiel d'environ 4/5 de la surface de la silice. Ce taux de recouvrement doit être amélioré pour être proche de 100% de recouvrement de la surface de silice accessible par l'agent de coulage, sachant que le taux théorique de TESPT pour obtenir un recouvrement total est de 12 %. La dispersion est étudiée dans le cas où un large excès de TESPT est introduit (35 %). L'objectif étant que tous les groupements silanols de la silice soient des sites où il y eu une chimisorption de l'agent de coulage afin d'obtenir une interface constituée uniquement de TESPT, c'est à dire un taux d'élastomère lié nul. Les mélanges sont réalisés avec la silice Z1115MP et le protocole suivant est utilisé : 130°C de température de mélange, 50 rpm, 30% massique de silice par rapport à la matrice. Le TESPT est introduit sur la silice peu avant son introduction dans le mélangeur interne.

Les mesures des taux d'élastomère lié sont réalisées et rapportées dans le Tableau 37.

Temps de mélange	Excès TESPT ≈ 35 pcs	Conditions classiques ≈ 10 pcs	mélanges sans organosilane
2 min	0	$4.4 \pm 2.0$	≈ 5.3
5 min	-	≈ 11.4	$11.5 \pm 1.6$
15 min	-	$22.3 \pm 3.1$	$19.7 \pm 2.0$
17.5 min	0	≈ 22.3	≈ 21.2

Tableau 37 : Mesures des %BdR, influence du TESPT en excès, silice Z1115MP



Avec un excès de TESPT, le taux d'élastomère mesuré est nul contrairement à celui des essais réalisés en conditions classiques. On en déduit que l'excès d'organosilane greffé à la surface de la silice bloque la formation d'élastomère lié : le SBR n'a plus la place de venir s'adsorber, ce qui est le résultat attendu. Dans ce cas, on comprend aussi que la cinétique de chimisorption du TESPT est supérieure à la cinétique de physisorption. Contrairement aux mélanges selon un protocole classique, l'interphase est uniquement constituée de TESPT pour les mélanges réalisés avec un excès d'agent de coulage.

La caractérisation en spectroscopie mécanique est effectuée afin d'analyser l'effet de la chimisorption sur le réseau de charge : l'absence de Bound Rubber modifie-t-elle les évolutions du module de conservation ?

La caractérisation rhéologique des systèmes chargés obtenus complète l'analyse. Des balayages en fréquences sont réalisés sur les nanocomposites obtenus avec le large excès de TESPT, puis ils sont comparés avec les résultats précédents (mélanges classiques avec ou sans TESPT).

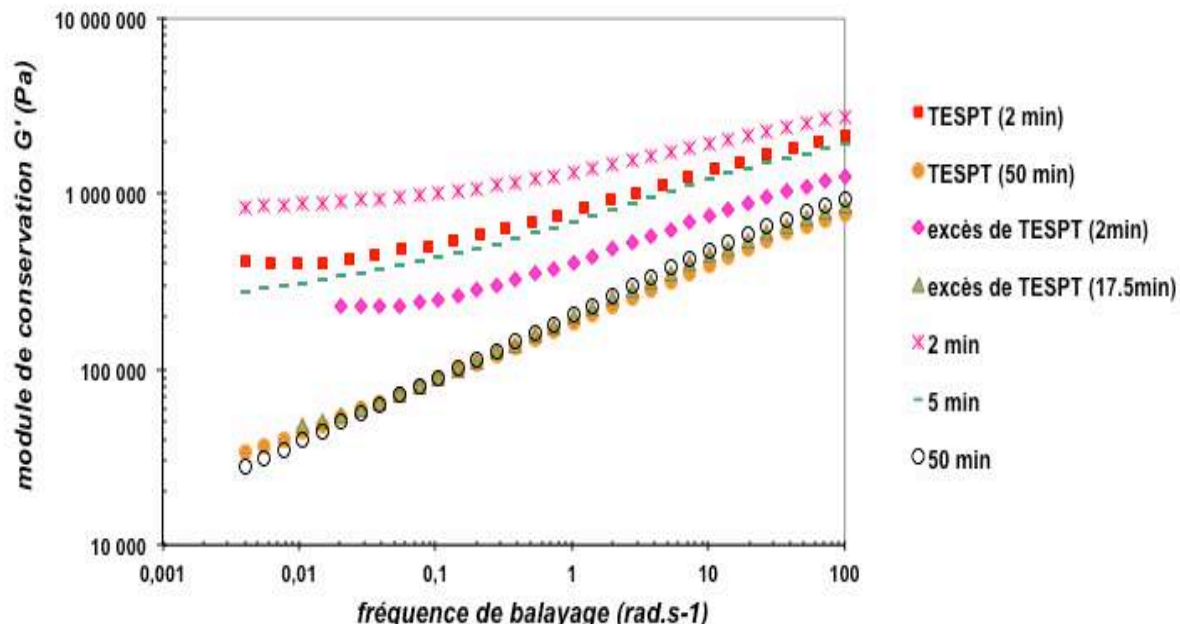


Figure 126 : Mesure du module  $G'$ , balayage en fréquence, excès de TESPT, silice Z1115MP

Premièrement, la Figure 126 nous rappelle l'effet de l'agent de coulage sur le module de conservation  $G'$  si on étudie les mélanges réalisés selon un protocole classique avec ou sans TESPT. A basse fréquence, le plateau du module  $G_e$  des mélanges similaires avec le TESPT

selon les conditions classiques (2 min et 50 min), est inférieur à celui des mélanges similaires réalisés sans TESPT entre le SBR et la silice. Cela a été démontré précédemment et résulte du fait que la cinétique de désagglomération est accrue en présence de TESPT puisque l'agent de coulage évite la réaggrégation, diminuant ainsi les interactions charge-charge. Désormais, la question est aussi de savoir si l'excès d'organosilane accroît encore la cinétique de désagglomération. On répond à cette question en étudiant les modules de conservation  $G'$  correspondant aux essais réalisés avec un large excès de TESPT.

À deux minutes de mélangeage, le module  $G_e$  de l'essai réalisé avec un large excès de TESPT est inférieur à celui correspondant au mélange à 2 minutes avec ou sans TESPT. Cela signifie qu'en présence d'un large excès de TESPT, la cinétique de désagglomération est encore plus accélérée que celle correspondant à des mélanges similaires avec le TESPT. Cependant, à deux minutes de mélange avec un large excès de TESPT, le module  $G_e$  correspondant à l'absence d'interaction charge-charge n'est pas atteint (plateau à  $10^4$  Pa). Cela signifie que la totalité des groupements silanols de la silice n'a pas encore été recouverte par l'organosilane et que quelques interactions charge – charge subsistent encore à 2 minutes.

Pour l'étude du module  $G_e$  du mélange à 17.5 minutes, il est observé que les valeurs de ce module sont parfaitement identiques à celles des essais classiques avec ou sans l'organosilane aux temps longs de mélanges. Ainsi, le plateau à  $10^4$  Pa est atteint malgré l'absence d'élastomère lié à la charge. Cette observation permet de conclure qu'une interface constituée uniquement de molécules d'agent de coulage a été créée, c'est-à-dire que la totalité des sites silanols ont une molécule de TESPT greffée. Cette nouvelle interface (mono ou multi-couche de molécules de TESPT) joue alors le rôle de l'élastomère lié en réduisant les interactions charge-charge (cf. Tableau 38). Toute la surface autour des agrégats de silice est recouverte par l'agent de coulage ce qui confère au système un module  $G_e$  plus faible que celui du mélange à 2 minutes. Il n'y a plus d'interactions charge-charge possibles. On est en présence d'interactions TESPT- TESPT qui font chuter le module de la même façon que l'élastomère lié fait chuter le module  $G_e$  sur un plateau à  $10^4$ .

On peut considérer ici que la plus forte des cinétiques de désagglomération de la silice (dans ces conditions opératoires avec un large excès de TESPT) est atteinte. C'est-à-dire que la totalité de la surface de la silice est recouverte par l'agent de coulage, le plus rapidement possible, avec un minimum de réaggrégation de la silice lors de sa dispersion. L'agent de coulage permet donc une réduction de l'énergie mécanique nécessaire à l'obtention de l'état

final lors du mélangeage. Le Tableau 38 résume l'évolution de l'état de la surface de la silice lors du mélangeage.

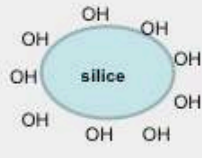
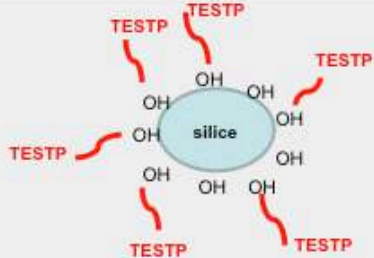
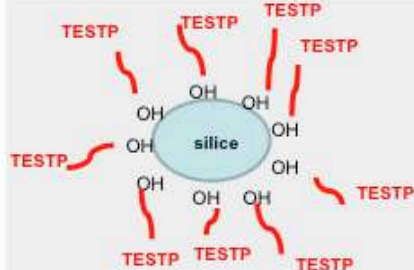
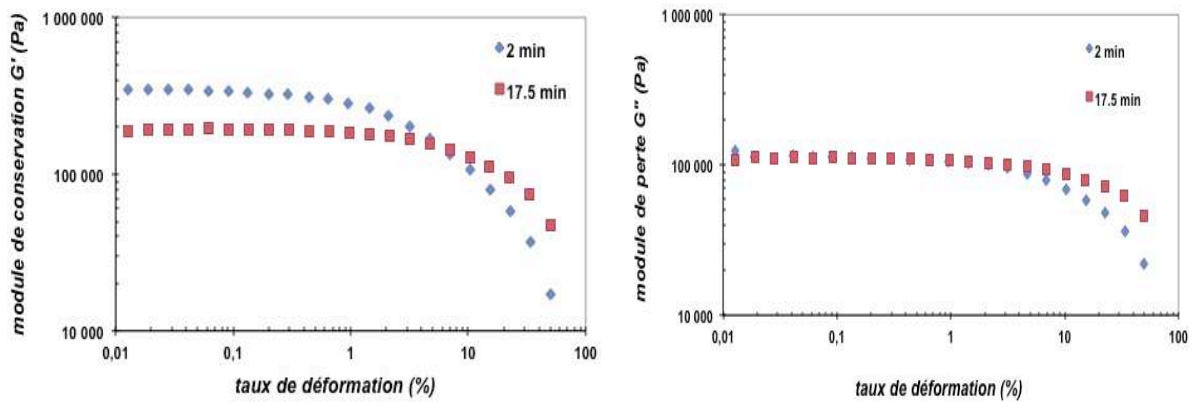
silice seule	2 minutes de mélange	Fin de mélange
		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Silice simple</li> <li>• Groupements Silanols (Si-OH) en surface</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Surface de la silice partiellement recouverte par l'agent de couplage TESTP: silanols libres en surface</li> <li>• Impossibilité de la physisorption du SBR (temps courts et espace insuffisant ?)</li> <li>• Module Ge &gt; 10<sup>4</sup> puisque quelques interactions charge – charge sont encore possibles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tous les silanols (-OH) sont chimiquement liés avec une molécule de TESTP</li> <li>• Pas de SBR physisorbé</li> <li>• Module Ge &lt; module Ge à 2 minutes puisqu'il n'y a plus d'interactions charge – charge</li> <li>• Interphase de TESTP</li> </ul>

Tableau 38 : Principe de la chimisorption du TESPT sur la silice au cours du mélange

Ces résultats confirment le fait d'une compétition entre chimisorption du TESPT et physisorption du SBR à la charge. En effet, à 2 minutes de mélange, la mesure du taux d'élastomère lié pour l'essai avec un large excès d'agent de coulage indique l'absence de physisorption (%BdR nul) malgré que toute la surface de la silice ne soit pas totalement recouverte par le TESPT. L'organosilane réduit la capacité de formation du Bound Rubber puisque pour les mélanges classiques réalisés à 2 minutes, on trouvait (4.4±2.0)% en présence de TESPT et (5.3±1.6)% pour un mélange simple entre SBR et silice. L'augmentation du taux de TESPT limite l'adsorption de SBR à la charge et la chimisorption semble être favorisée par rapport à la physisorption du SBR. Cela peut être expliqué par la facilité de greffage sur la silice des petites molécules de TESPT qui sont en surnombre par rapport aux macromolécules de SBR. Dans la littérature [CHO 01], il est également relevé des informations confirmant l'idée d'une chimisorption favorisée à cause de la grande mobilité des petites molécules de TESPT par rapport aux macromolécules massives de SBR. La réaction chimique (par condensation) entre l'organosilane et les silanols en surface de la silice est aussi favorisée thermodynamiquement par rapport à l'adsorption physique du SBR à la charge.

L'analyse en rhéologie dynamique non linéaire des modules de conservation ( $G'$ ) et de perte ( $G''$ ) est effectuée afin d'étudier la rupture des agglomérats (Figure 127).



**Figure 127 : Mesure des modules  $G''$  et  $G'$ , balayage en déformation, excès de TESPT, Z1115MP**

Concernant l'étude des modules de conservation  $G'$ , il est observé une différence entre le mélange à 2 minutes et celui à 17.5 minutes. Pour les forts taux de déformation, les modules  $G'$  ne convergent pas vers la même valeur. C'est l'effet Payne [PAY 65, GAU 04] qui diffère entre ces deux mélanges puisque il existe une évolution de la structure du réseau de charge entre 2 et 17,5 minutes. Cela est confirmé via les données du Tableau 38. En effet, pour deux minutes de mélangeage, il est démontré que des interactions charge - charge subsistent ; à l'inverse, pour 17,5 minutes de mélangeage, il n'y a plus d'interactions charge - charge puisque la totalité de la surface de la silice est recouverte par l'agent de coulage.

A travers l'évolution du module de perte  $G''$  au cours du temps de mélangeage, on comprend que la rupture des agglomérats est antérieure à 2 minutes de mélanges dans le cas où un large excès de TESPT est introduit. En effet, aucune bosse sur le module de perte  $G''$  n'est répertoriée. L'évolution des modules de pertes en fonction du taux de déformation confirme l'hypothèse que l'agent de coulage accélère la cinétique de désagglomération.

L'analyse en microscopie électronique à transmission est utilisée afin de mesurer la taille des agrégats en fonction du temps de mélangeage. Le graphique suivant donne les résultats obtenus pour les rayons moyens en nombre  $R_n$  des agrégats au cours du temps de mélange. Pour la silice Z1115MP, l'évolution de  $R_n(t)$  des essais avec un large excès d'agent de coulage est comparée avec celles des mélanges similaires avec (10 %cs) ou sans TESPT (Figure 121).

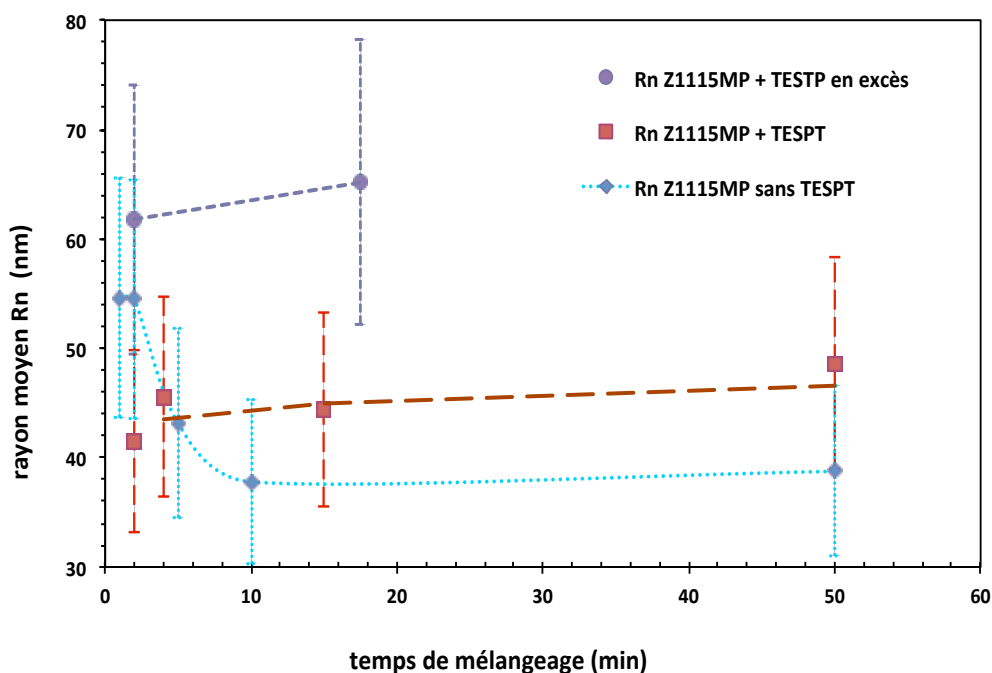


Figure 128 : Mesure des  $R_n(t)$ . Influence du TESPT en excès, silice Z1115MP

Selon la Figure 128, les rayons moyens en nombre  $R_n$  obtenus pour ces mélanges similaires avec ou sans agent de coulage sont les mêmes en fin de mélange ( $\approx 40$  nm) puisque la différence mesurée (38 contre 45 nm) sur les  $R_n$  en fin de mélange n'est pas significative face à l'incertitude de mesure. L'évolution du  $R_n(t)$  correspondant aux essais avec un large excès de TESPT est supérieure aux autres  $R_n(t)$  : voisin de 65 nm à 7 minutes. Cette différence sur la mesure des  $R_n(t)$  obtenus en MET est significative et traduit une taille d'aggrégats plus importante dans le cas où un large excès de l'organosilane est introduit. On se retrouve donc avec un effet inattendu de l'agent de coulage sur la dispersion puisque ce dernier semble entraîner une dispersion de moins bonne qualité (état final) si le taux de l'organosilane introduit est en large excès.

On soupçonne le fait qu'un pontage par l'intermédiaire des molécules bifonctionnelles de TESPT est possible. Une même molécule de cet organosilane se lie avec deux articles de silices voisines et cela tend à lier les silices entre elles. De plus, ces essais avec un excès d'agent de coulage permettent de conclure que le taux d'élastomère lié dépend du taux de chimisorption si et seulement si ce dernier est très proche de recouvrir toute la surface de silice. Il existe donc un taux de charge critique compris entre 10 et 35 % au delà duquel la chimisorption est bloquée.

### 3.3 Introduction primaire de l'agent de couplage sur la silice

Dans le paragraphe précédent, un recouvrement total de la silice par le TESPT introduit en excès a été obtenu, inhibant ainsi la présence d'élastomère lié. Ce résultat traduit la compétition évidente entre élastomère lié et TESPT lié chimiquement. La chimisorption est favorisée par rapport à la physisorption dans le cas d'un excès de TESPT. Si le TESPT n'est pas introduit en excès alors la physisorption n'est pas gênée et le Bound Rubber se forme comme s'il n'y avait pas d'agent de couplage. Cependant la chimisorption peut-elle être favorisée dans le cas de mélanges avec un taux ordinaire de TESPT (environ 10 %cs) ?

Nous réaliserons un protocole afin d'optimiser le recouvrement de la silice par le TESPT, avant le mélangeage : introduction de l'organosilane par voie solvant sur la silice. Nous caractériserons les nanocomposites obtenus à partir de techniques habituelles puis nous comparerons les résultats obtenus aux précédents. Nous allons ainsi chercher à rendre les scénarios de dispersion dans le cas où nous introduisons les mêmes proportions de TESPT mais avec un mode d'introduction différent qui cherche à favoriser la chimisorption de l'agent de couplage.

La silice utilisée pour cette étude est encore la Z1115MP. Le protocole de mélange reste classique par rapport aux mélanges références étudiés précédemment : 50 rpm, 130°C, 30% massique de silice, protocole d'introduction de la silice classique. Le taux d'organosilane introduit correspond à un recouvrement potentiel d'environ 4/5 de la surface de la silice, c'est-à-dire  $(10.5 \pm 0.5)$  pcs. Les essais sont réalisés à 1, 4, 7 et 40 minutes de mélangeage. Les seuls changements de protocole résident dans le traitement en amont de la silice qui est préalablement traitée par le TESPT. Ce traitement a pour objectif la chimisorption du maximum de molécules de TESPT à la surface de la silice et ainsi limiter le taux d'élastomère lié. L'objectif est de réaliser un prétraitement de la silice par le TESPT, en s'inspirant des travaux de Mathew qui réalisait un traitement plasma de la silice [MAT 04].

La technique utilisée ici est la dissolution de TESPT dans l'acétone ( $\approx 150$  mL) puis la mise en contact de la solution avec la silice. Le mélange est placé à l'abri de la lumière puis il est régulièrement homogénéisé dans le but d'optimiser le greffage chimique de l'agent de couplage sur la silice. Le tout est laissé environ trois jours jusqu'à l'évaporation totale de l'acétone. L'intérêt est l'absence des macromolécules de SBR qui peuvent gêner la chimisorption des petites molécules d'agent de couplage. La réaction chimique entre la silice

et le TESPT se réalise par contact direct ou par infiltration [ROU 08, BOU 11] et entraîne un maximum de greffage des molécules de TESPT à la surface de la silice. Les micro-pores initiaux de silices sont infiltrés et les liaisons hydrogènes inhibées suite au processus de chimisorption des molécules de TESPT.

La mesure du taux d'élastomère lié en fonction du temps de mélange est réalisée pour les essais où le TESPT a été introduit via l'acétone. Le Tableau 39 donne les valeurs au cours du temps de mélange et permet de les comparer avec les résultats précédents (mode classique d'introduction du TESPT).

Temps de mélange (Z1115MP)	≈ 10 pcs (intro via acétone)	≈ 10 pcs Conditions classiques
1 min	≈ 0	≈ 2.1
2 min	≈ 0	4.4 ± 2
4 min	0.5 ± 3.7	7.9 ± 4.4
7 min	0 ± 1.2	13.4 ± 2.2
40 min	25 ± 3	≈ 25

**Tableau 39 : Mesures des %BdR, introduction TESPT via acétone, silice Z1115MP**

Le ré-traitement de la silice par le TESPT via l'acétone indique que la mesure du taux d'élastomère lié est nulle (Tableau 39) en début de mélange (temps inférieurs à 7 minutes), ce qui est similaire aux mesures trouvées pour les essais réalisés en excès d'agent de coulage. Ainsi, en début de mélange, le TESPT réduit la possibilité de chimisorption à la charge du SBR. A titre de comparaison, on est déjà à environ 13% de Bound Rubber pour 7 minutes de mélange avec la Z1115MP selon un protocole ordinaire. Ici, comme dans le cas des essais avec l'excès de TESPT, la chimisorption est favorisée et la surface de la silice est exclusivement recouverte par l'organosilane. Cela entraîne une réduction de la capacité du SBR à se chimisorber à la charge. Cependant, à l'inverse des mélanges réalisés avec un excès d'agent de coulage, toute la surface de la silice n'est pas recouverte par du TESPT : après 7 minutes, le SBR peut trouver des sites d'adsorption lors du cisaillement induit par le malaxage sur des agrégats de silice partiellement recouvert de TESPT. A 40 minutes de mélange, le maximum de chimisorption est atteint. Celui-ci vaut  $25 \pm 3$  % : la valeur du taux d'élastomère maximal mesuré est similaire à celle des autres mélanges avec la Z1115MP.

La microscopie électronique en transmission est utilisée afin de permettre une mesure de la taille des agrégats au cours du mélange. Les résultats obtenus pour les mélanges où le TESPT est introduit en voie solvant via l'acétone (avant le mélange) sont présentés et comparés avec les résultats précédents.

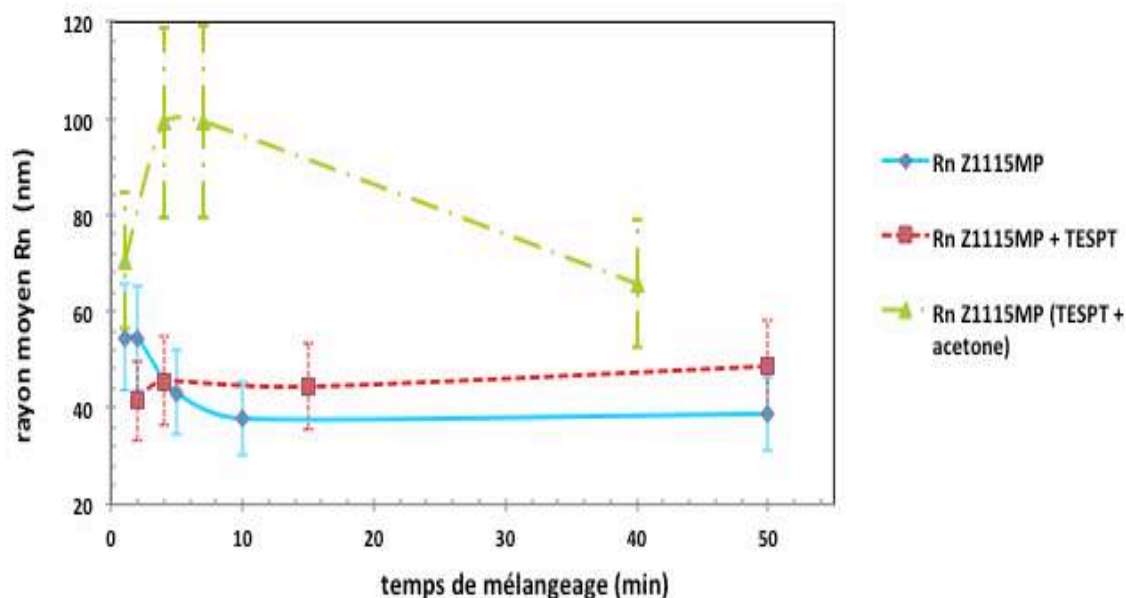


Figure 129 : Mesure des  $R_n(t)$ , influence du type d'introduction du TESPT, silice Z1115MP

L'observation à partir de la Figure 129 de l'évolution de la taille des agrégats en fonction du temps de mélange, pour la silice Z1115MP préalablement greffée par l'agent de coulage (TESPT + acétone), présente une variation très différente par rapport aux autres résultats : la taille des agrégats à 4 et 7 minutes de mélange ( $\approx 100$  nm) est bien supérieure à celle des autres essais réalisés avec ou sans TESPT ( $\approx 40$  nm). Cette taille est stabilisée à environ 100 nm pour des temps compris entre 4 et 7 minutes de mélangeage. Malgré le greffage initial de TESPT à la surface de la silice, ce résultat est surprenant jusqu'à ce qu'on observe ici une forte augmentation de la taille des agrégats par rapport à celle des mélanges réalisés selon un protocole classique ( $R_n$  Z1115MP et  $R_n$  Z1115MP + TESPT). Après s'être stabilisé aux alentours de 100 nm entre 4 et 7 minutes, le rayon moyen  $R_n$  des agrégats (Z1115MP + TESPT + acétone) chute pour atteindre environ 65 nm à 40 minutes. Cette dernière valeur est toujours supérieure à celle des agrégats des mélanges classiques ( $\approx 40$  nm) mais elle est similaire à celle obtenue pour des mélanges réalisés avec un large excès de TESPT (35 %cs) après 40 minutes de mélange. Cela laisse penser qu'en règle générale : lorsque la chimisorption est favorisée à son maximum, alors un pontage est possible entre les agrégats



de silice grâce à la bi-fonctionnalité des molécules de TESPT. Cela correspond à une augmentation de la taille des agrégats par rapport à celles des mélanges simples. Ce phénomène est de la même origine que celui rencontrée pour les mélanges avec excès TESPT (35 °C).

La lente adsorption du SBR sur les sites de la silice non occupés par l'organosilane et la cinétique de réduction de taille des agrégats lente (évolution de  $R_n$ ) démontre la lenteur de la cinétique de thixotropisation du SBR dans le cas où la silice est ré-traitée par l'agent de coulage. La chute de la taille des agrégats permet l'augmentation de la surface de silice accessible disponible pour la thixotropisation du SBR et prouve que l'état des mélanges à 4 et 7 minutes de mélange n'était pas figé.

L'étude des modules de perte ( $G''$ , b) et de conservation ( $G'$ , a) en fonction du taux de déformation est représentée dans la Figure 130.

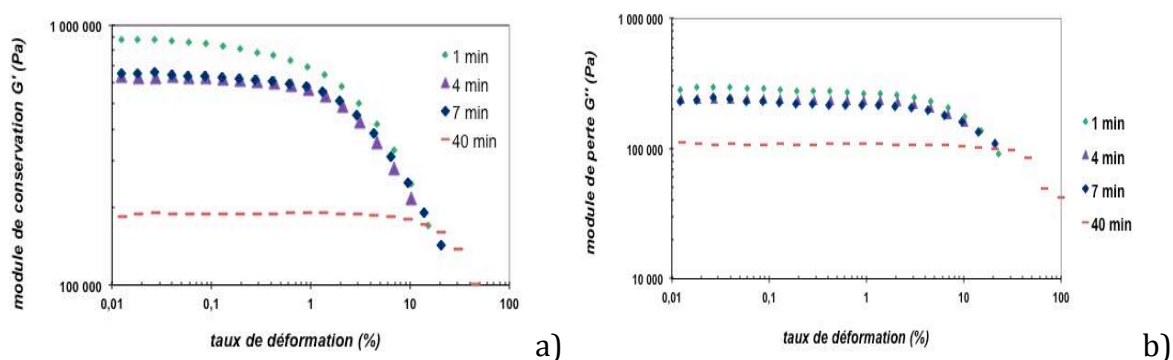


Figure 130 : Rhéologie dynamique non-linéaire, introduction du TESPT sur la silice Z1115MP

Les modules  $G'$  (Figure 130 a) des mélanges antérieurs à 7 minutes ont le même point de convergence pour les forts taux de déformations ce qui indique un effet Payne similaire pour ces essais. Pour le mélange à 40 minutes, le point de convergence à haute déformation n'est plus le même : il n'y a plus d'effet Payne. Autrement dit, cela indique une différence dans le comportement mécanique du nanocomposite entre 7 et 40 minutes de mélangeage. L'analyse du module  $G'$  confirme bien la stabilité du réseau de charge en début de mélange puis la modification aux temps longs. Ces résultats sont en accord avec les observations obtenues en MET.

Concernant les modules  $G''$  (Figure 130 b), quel que soit le temps de mélange, aucune bosse à faible taux de déformation n'est observée. Sachant que le premier temps mesuré est 1

minute de mélange, on en déduit que la rupture des agglomérats est terminée avant 1 minute. La cinétique de désagglomération est donc rapide par rapport à celle des essais réalisés sans TESPT.

L'analyse du module  $G_e$  en fonction du temps de mélange (Figure 131) caractérise aussi le réseau de charge (interactions charge – charge ou charge – matrice).

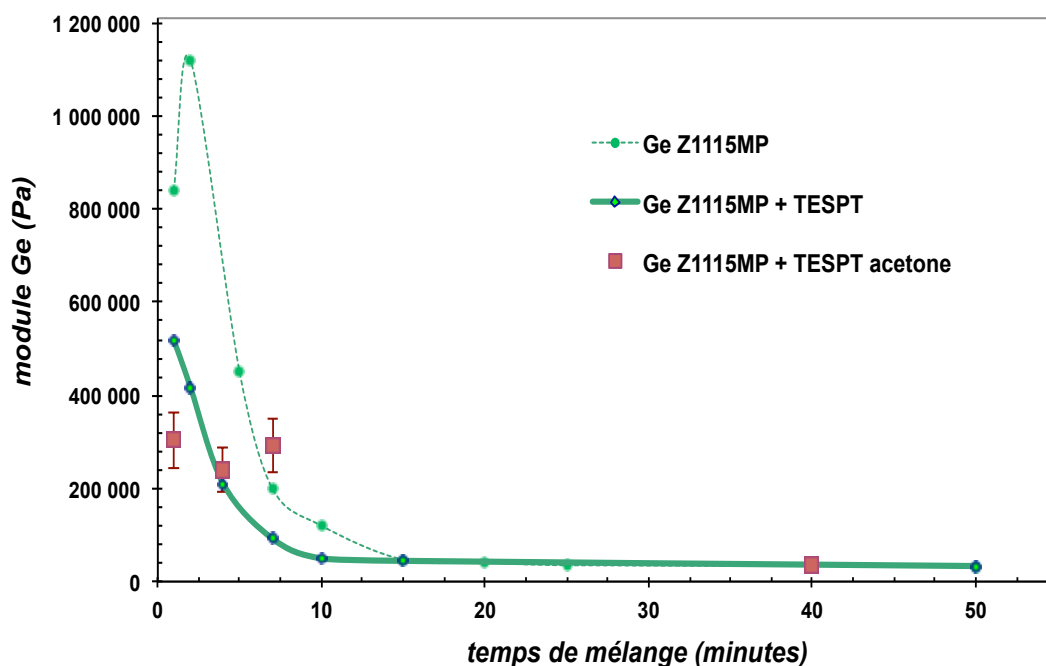


Figure 131 : Mesure du module  $G_e(t)$ , influence du mode d'introduction du TESPT, Z1115MP

La réponse mécanique du système chargé en rhéologie dynamique linéaire confirme une différence de comportement entre 7 et 40 minutes de mélange. En effet, le module  $G_e(t)$  est constant pour les essais jusqu'à 7 minutes. Par contre, la différence constatée entre les temps courts (inférieurs à 7 minutes) et les temps longs (40 minutes) est observée puisque le plateau à environ  $10^4$  Pascals correspondant aux interactions SBR lié – SBR lié est atteint. Ce changement de valeur est conforme aux observations précédentes obtenues en MET puis en mesure du taux d'élastomère lié et lors des balayages en déformation.

Les tailles d'agrégats entre 4 et 7 minutes sont globalement plus importantes que pour des mélanges réalisés selon un protocole classique car le réseau de charge est premièrement stabilisé aux temps courts à cause du pontage entre les agrégats qui est créé par la bifonctionnalité des molécules de TESPT. Sachant que le taux de recouvrement de la silice par les molécules de TESPT n'est pas total (10 %), on sait que dans le meilleur des cas 4/5 de la

surface totale de la silice est recouverte. Par conséquent, la chimisorption du SBR à la charge est réduite mais encore possible. D'ailleurs, après 7 minutes, la chute de la taille des agrégats et une augmentation du taux d'élastomère lié entraîne une modification de la structuration du réseau de charge : diminution du module  $G_e$  aux temps longs. Il n'est cependant pas possible de savoir exactement si c'est la chimisorption du SBR ou si c'est la rupture des pontages causés par la bi-fonctionnalité des molécules de TESPT qui est à l'origine de l'évolution du système chargé lors de la réduction de la taille des agrégats à 40 nm.

Ce type d'essai, à l'instar des essais réalisés avec le TESPT en excès, met en évidence la lenteur de la chimisorption si celle-ci est gênée par la présence d'agent de couplage en surface. Toutes les molécules de TESPT disponibles se sont greffées, mais aux temps longs, il reste assez de surface libre pour que la chimisorption du SBR soit possible. A travers ces essais où la chimisorption est optimisée, il est confirmé le fait que les molécules de TESPT créent un pontage entre les silices à cause de leur bi-fonctionnalité. De plus, ce pontage entraîne une augmentation de la taille finale des agrégats (65 nm contre 40 nm).

### 3.4 Introduction primaire de l'agent de couplage dans la matrice

Les précédents essais réalisés (avec un excès d'agent de couplage ou avec une introduction primaire du TESPT sur la silice) favorisent la chimisorption du TESPT par rapport à la chimisorption du SBR à la charge. Dans les conditions classiques, nous n'avons pas vu de réelle compétition entre chimisorption et chimisorption. Dans le but de mettre en évidence une compétition hypothétique entre les deux greffages possibles (physique ou chimique), nous étudions le cas où l'agent de couplage n'est pas en contact direct avec la silice. La caractérisation des mélanges obtenus avec les techniques habituelles puis la comparaison avec les essais précédents va permettre de clarifier ce phénomène de compétition.

Le protocole utilisé pour le mélange est modifié. Les modifications portent sur le type d'introduction de l'agent de couplage puis sur la durée du ré-malaxage. Il est choisi d'introduire le TESPT lors du ré-malaxage du SBR avant l'introduction de la silice : dispersion homogène des molécules d'agent de couplage au sein du SBR. Cette phase de mélange entre TESPT et SBR se déroule dans le mélangeur interne à 80°C et 50 rpm, durant 10 minutes. Face aux données trouvées dans la littérature [HOR 04] et en considérant le faible temps de ré-malaxage à une température peu élevée, on peut considérer que l'auto-

condensation des molécules de TESPT est négligeable lors de la dispersion du TESPT dans le SBR. L'étude précédente sur la stabilité de l'agent de coulage réalisée précédemment (paragraphe 1.3 de ce chapitre) rend ici tout son sens et assure le fait que les molécules de TESPT ne sont pas dégradées et qu'elles ne réagissent pas avec le SBR, dans ces conditions opératoires.

Les silices utilisées pour ces mélanges sont la Z1165MP, la Z1115MP et la Si177. Les résultats obtenus seront comparés avec les résultats précédents avec ou sans agent de coulage. L'étude du module Ge en fonction du temps de mélange est donnée dans la Figure 132, pour la silice Z1165MP.

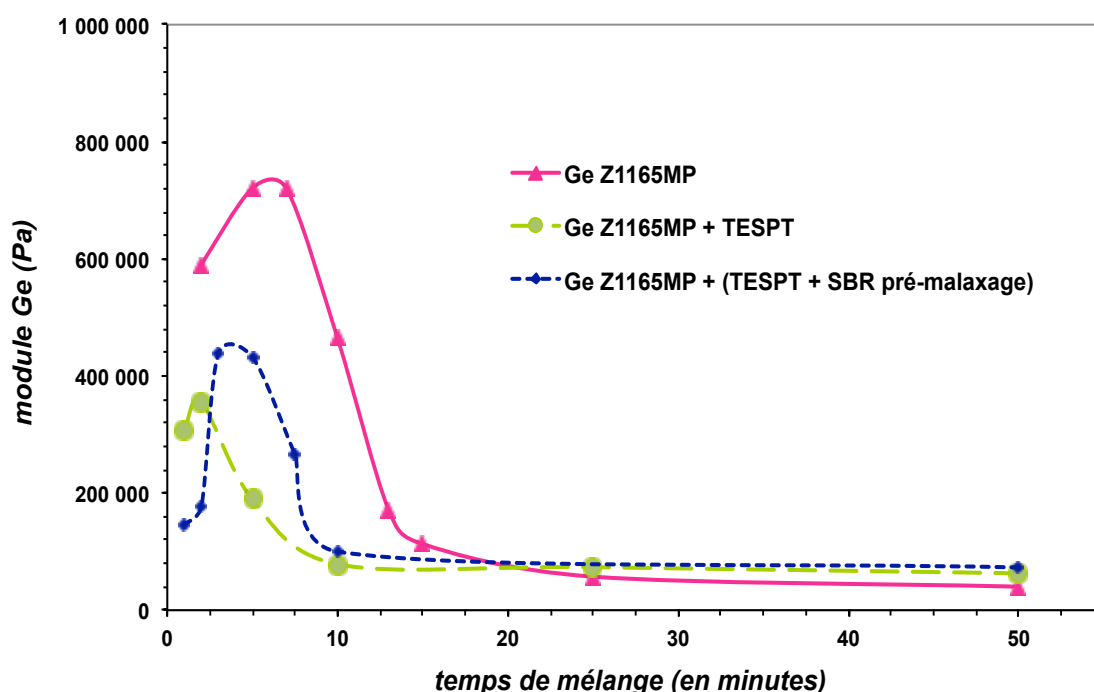


Figure 132 : Mesure de Ge(t), influence d'un pré-malaxage long SBR et TESPT, silice Z1165MP

L'allure du module Ge, à divers temps de mélange, donne une évolution en 3 étapes qui est similaire de celles des mélanges avec ou sans agent de coulage. Il est observé une croissance du module Ge signifiant la rupture des agglomérats en agrégats suivie d'une diminution du module Ge correspondant à la dissolution du SBR à la charge puis enfin une stabilisation du module Ge sur le plateau à  $10^4$  Pascals indiquant la fin des processus de dispersion.

En étudiant les coordonnées des pics correspondant aux modules  $Ge_{max}$  relevés dans le Tableau 40, on détermine le temps pour obtenir la dispersion totale (agrégats à leur taille

minimale) ainsi qu'une valeur du module  $G_e$  correspondant aux interactions charge – charge au sein du nanocomposite.

<b>Z1165MP</b>	$G_{e_{\max}}$ (MPa)	Temps pour obtenir la dispersion maximale à 50 rpm (minutes)
<u>SBR + Silice</u>	$\approx 0.72$	$\approx 6$
<b>(SBR + TESPT en prémalaxage) + Silice</b>	$\approx 0.43$	$\approx 4$
<u>SBR + TESPT + Silice</u>	$\approx 0.36$	$\approx 2$

**Tableau 40 : Coordonnées des pics sur le module  $G_e(t)$ , différents mélanges**

Bien que les taux d'organosilane introduit soit les mêmes ( $\approx 10\%$ ), il est observé que les données obtenues dans le cas d'un long pré-malaxage entre SBR et TESPT sont intermédiaires à celles trouvées pour les mélanges avec ou sans l'agent de coulage. C'est-à-dire que la cinétique de désagglomération dans ce cas de pré-mélange entre SBR et TESPT est plus rapide que celle obtenue pour les mélanges sans agent de coulage mais aussi plus lente que celle des mélanges en présence d'agent de coulage. En effet, s'il n'y a pas eu de long pré-malaxage, le TESPT est directement en contact avec la silice lors de son introduction ; alors que ce n'est pas le cas lors du pré-mélangeage entre SBR et TESPT.

De même, la valeur correspondant au  $G_{e_{\max}}$  est comprise entre les deux valeurs des mélanges similaires avec ou sans TESPT. Or, si cette valeur des modules  $G_{e_{\max}}$  est faible, cela signifie que les interactions charge – charge sont amoindries : l'agent de coulage réduit ces interactions en limitant la réaggrégation car il détruit les liaisons hydrogènes entre les silices.

La Figure 133 permet de comprendre que le raisonnement présenté ci-dessus est aussi valable pour les silices Z1115MP et Si177. L'influence du protocole d'introduction de la silice sur la cinétique de désagglomération de la silice en milieu concentré rend ici tout son sens. Dans le cas d'un long pré-malaxage entre SBR et TESPT, la compétition n'est pas favorable ni à la physisorption du SBR, ni à la chimisorption du TESPT.

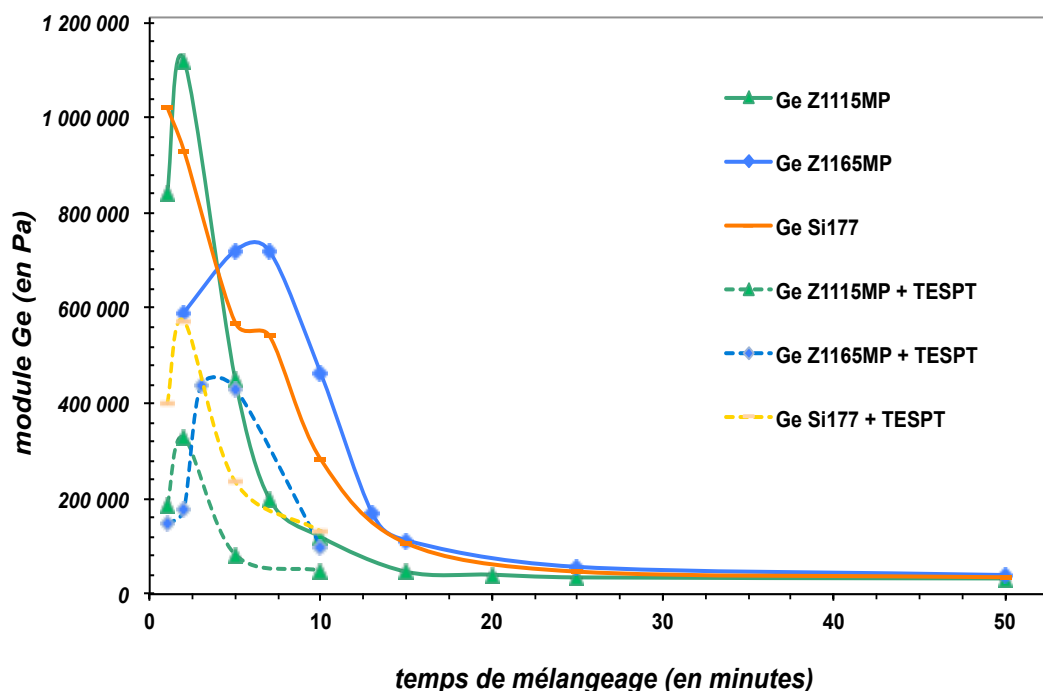


Figure 133 : Mesure du module  $G_e(t)$  pour toutes les silices utilisées avec ou sans TESPT

Des analyses complémentaires en rhéologie dynamique non linéaires sont réalisées à l'aide de balayages en déformation afin d'étudier la rupture des agglomérats. Les graphiques de la Figure 134 nous donnent des informations complémentaires sur l'évolution du réseau de charge de la Z1115MP.

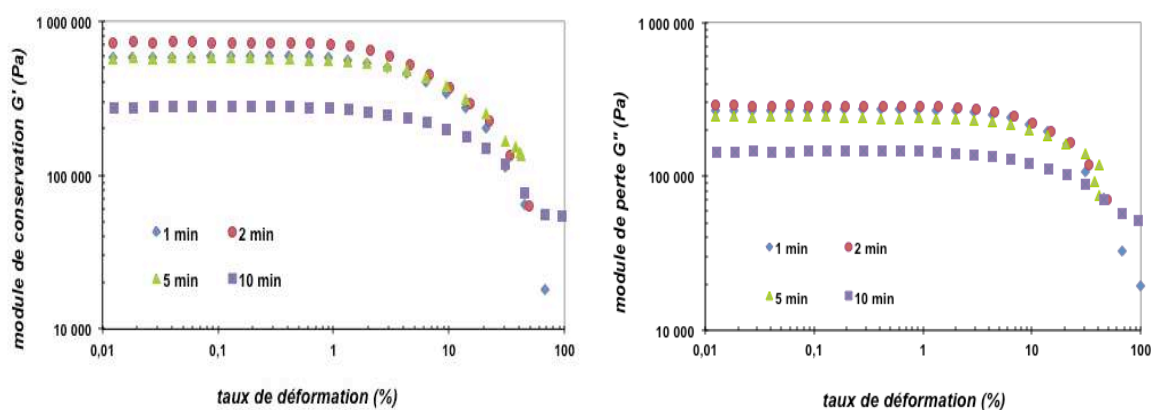


Figure 134 : Modules  $G'$  et  $G''$ , balayage en déformation, pré-mélangeage du TESPT, Z1115MP

Concernant les modules  $G''$ , quel que soit le temps de mélange, aucune bosse à faible taux de déformation n'est observée. Cela signifie que la rupture des agglomérats est terminée avant 1 minute de mélange. La cinétique de désagglomération est donc rapide par rapport aux essais

réalisés sans TESPT : en effet, une bosse signifiant la rupture des agglomérats de Z1115MP est visible sur le module  $G''$  d'un mélange réalisé à 1 minute sans agent de coulage.

Les modules  $G'$  des mélanges antérieurs à 5 minutes montre des allures équivalentes (convergence) aux forts taux de déformation, signifiant un effet Payne similaire [PAY 65, GAU 04]. Concernant le mélange à 10 minutes, le point de convergence à haute déformation n'est plus le même que celui aux temps courts. Le réseau de charge a été modifié (arrangement et percolation) au cours du mélangeage. L'analyse du module  $G'$  confirme bien la stabilité du réseau de charge en début de mélange puis la modification aux temps longs. Cette évolution peut être confirmée avec l'analyse du Bound Rubber en fonction du temps de mélange.

Les mesures du taux d'élastomère lié sont donc réalisées à 5 et 10 minutes de mélangeage pour la silice Z1115MP et répertoriées dans le Tableau 41. Cela permet de comparer les mesures avec les autres types d'introduction.

Temps de mélange (Z1115MP)	≈ 10 pcs Mélanges simples	(Pré-mélangeage TESPT + SBR) ≈ 10 pcs
2 min	4.4 ± 2.0	-
4 min	7.9 ± 4.4	-
5 min	≈ 10.6	12.8 ± 0.9
10 min	19.8 ± 5.9	16.5 ± 1.6
40 min	≈ 25	-

**Tableau 41 : Mesure des %BdR, introduction primaire du TESPT dans la matrice, Z1115MP**

La Figure 135 permet de visualiser pour la silice Z1115MP où se positionnent les mesures de %BdR effectuées, pour les mélanges réalisés avec un long pré-malaxage entre le SBR et l'organosilane, car cela correspond au modèle obtenu pour les mélanges classiques avec ou sans TESPT. Il n'y a pas de différences avec les essais classiques avec ou sans agent de coulage.

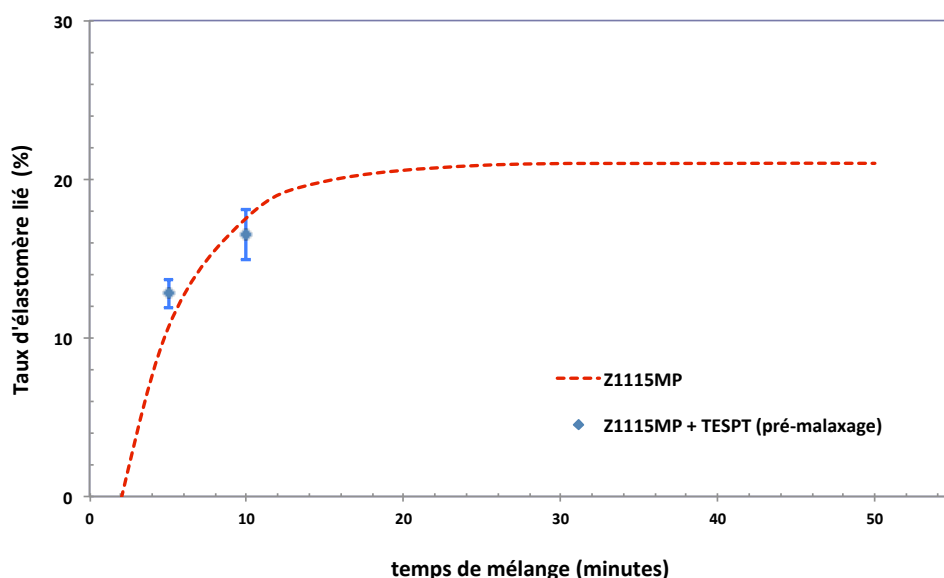


Figure 135 : Mesure des %BdR(t), influence du pré-mélangeage, silice Z1115MP

Les mesures du taux d'élastomère lié indiquent logiquement la présence d'une hysior' tion du SBR à la charge. Cela était attendu à la vue des précédents résultats obtenus en spectroscopie mécanique. En effet, la chute du module  $G_e(t)$  après le module  $G_{e_{max}}$  est gouvernée par la hysior' tion du SBR sur la charge. En considérant l'incertitude de mesure, les valeurs obtenues correspondent aux mesures de taux d'élastomère lié pour les mélanges réalisés selon le protocole classique avec ou sans organosilane. Nous étudions alors les %BdR pour les autres silices : Z1115MP et Si177 : des valeurs de %BdR similaires aux essais réalisés selon le protocole classique sont trouvées.

Temps de mélange (Z1165MP)	≈ 10 pcs Mélanges simples	(Pré-mélangeage TESTP + SBR) ≈ 10 pcs
1 min	≈ 3.5	-
3 min	≈ 11.2	10.9 ± 1.6
5 min	≈ 16.9	18.6 ± 3.4
7 min	≈ 21.1	-

a)

Temps de mélange (Si177)	≈ 10 pcs Mélanges simples	Pré-malaxage TESTP + SBR ≈ 10 pcs
1 min	≈ 1.9	-
3 min	≈ 7.3	-
5 min	≈ 11.7	14.2 ± 0.7
10 min	≈ 19.3	19.3 ± 0.5

b)

Tableau 42 : Mesure des %BdR, introduction primaire du TESPT avec SBR, Z1165MP et Si177

Les mesures réalisées sur les silices Z1165MP et Si177 (Tableau 42 a et b) confirment aussi la tendance : la présence de l'agent de coulage initialement dans la matrice de SBR ne perturbe pas la hysior' tion du SBR à la charge. Lors d'un pré-malaxage entre SBR et



TESPT, tous le TESPT n'a pas réussi à se chimisorber à la surface de la silice : la chimisorption est finalement favorisée par rapport à la chimisorption.

Les descripteurs de dispersion permettent d'affirmer que la chimisorption existe mais qu'elle n'est pas totale contrairement à celle des mélanges précédents (excès de TESPT ou introduction primaire sur la silice). Dans le cas d'un long ré-malaxage, la proportion du TESPT qui s'est liée chimiquement à la surface de la silice est plus faible que celle rencontrée dans les mélanges similaires avec le TESPT puisque la cinétique de désagglomération est intermédiaire à celles des mélanges similaires avec ou sans TESPT.

Par ailleurs, comme le module  $G_e(t)$  présente la même allure (croissance puis décroissance puis stabilisation) que pour les mélanges similaires entre SBR et silice, il est possible de déterminer la constante  $\tau_d$  associée à la modélisation du module  $G_e(t)$ . Il est trouvé une valeur d'environ  $0.10 \pm 0.02$  dans le cas d'une dispersion de la silice réalisée après un long ré-malaxage entre TESPT et SBR. Les valeurs de  $\tau_d$  sont présentées dans le Tableau 43 selon le type de mélange pour la silice Z1165MP et comparées avec les valeurs des mélanges classiques.

$\tau_d$ Z1165MP (classique)	$\tau_d$ Z1165MP + TESPT (classique)	$\tau_d$ Z1165MP + TESPT (pré-malaxage avec le SBR)
$0.030 \pm 0.005$	$1.0 \pm 0.1$	<b><math>0.10 \pm 0.02</math></b>

Tableau 43 : Ajustement des  $\tau_d$  en fonction du mode de mélangeage, silice Z1165MP

Dans le cas d'un long ré-malaxage entre TESPT et SBR, le  $\tau_d$  obtenu est intermédiaire à ceux obtenus pour les mélanges classiques avec ou sans agent de coulage. Cela est en accord avec les résultats obtenus précédemment et confirme bien le fait qu'on trouve une cinétique de désagglomération intermédiaire si on ré-mélange le TESPT avec le SBR.

Le  $\tau_d$  mesuré dans le cas d'un mélange de Z1165MP en présence d'agent de coulage vaut environ 1, le  $\tau_d$  pour un mélange sans agent de coulage vaut 0.03 et le  $\tau_d$  vaut 0.1 dans le cas d'un long ré-malaxage entre SBR et TESPT. L'énergie consommée par le mélange dépend du taux de TESPT greffé à la surface de la silice puisque le TESPT réduit le phénomène de ré-agrégation. On confirme le fait que la quantité de TESPT chimisorbée à la surface de la

silice, dans le cas du ré-malaxage du SBR avec l'agent de couplage, est inférieure à la quantité de TESPT greffée lors du mélange classique. La mesure du  $\tau_d$  illustre le fait que le TESPT réduit l'énergie nécessaire à la dispersion de la silice. La chimisorption dépend du taux d'organosilane introduit : la compétition entre l'hyssorption et la chimisorption est gouvernée par un effet de nombre de molécules de TESPT.

Les corrélations entre le taux d'élastomère lié et le %BdR sont possibles pour les mélanges réalisés pour chacune des trois silices étudiées dans ce paragraphe : Z1115MP, Z1165MP et Si177. Il est ainsi possible de déterminer les paramètres élémentaires de la dispersion, tels que l'énergie de surfacique de cohésion et la surface d'adsorption du SBR sur la silice. La Figure 136 présente les corrélations obtenues entre module  $G_e(t)$  et %BdR(t). Cela permet de déterminer les modules  $G_e^\circ$  puis les énergies surfaciques de cohésion.

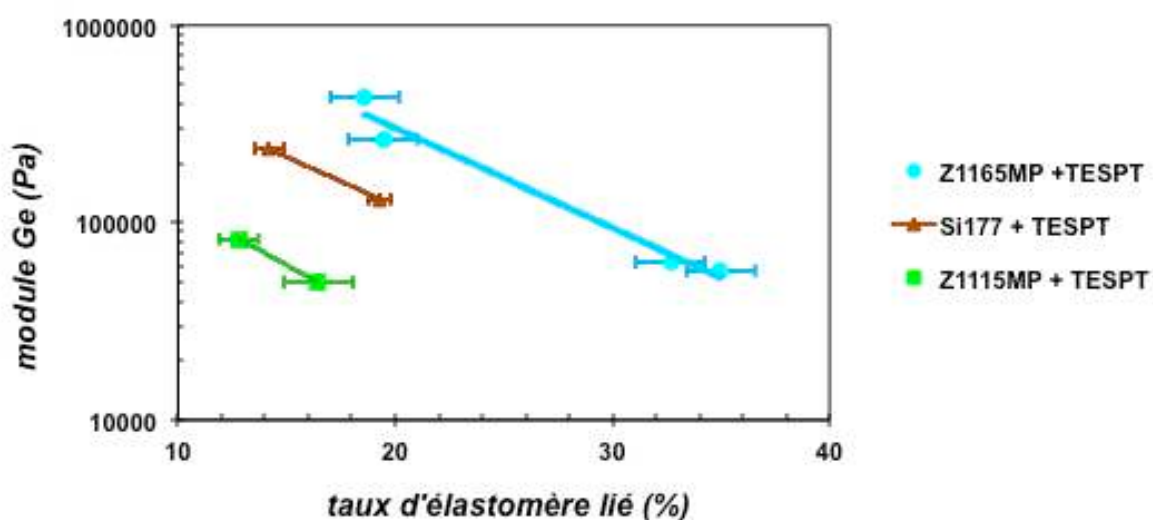


Figure 136 : Corrélation entre  $G_e(t)$  et %BdR(t) : influence de l'agent de couplage TESPT

Les énergies surfaciques de cohésion sont calculées via le calcul direct en considérant un arrangement compact de clusters d'agrégats et selon les relations présentées dans le chapitre 4. Le but étant la compréhension de l'effet du ré-malaxage entre la l'hyssorption et la chimisorption, puis sur les interactions charge - charge et charge - matrice. Ces valeurs de l'énergie surfacique de cohésion des silices et des surfaces d'adsorption du SBR à la charge sont répertoriées dans le Tableau 44.

<b><i>Silices + TESPT</i></b>  <i>Pré-malaxage TESPT + SBR</i>	Surface d'adsorption du SBR sur la silice <b>Smol (nm<sup>2</sup>)</b>	<b>Energie surfactive de cohésion (J/m<sup>2</sup>)</b>  Calculé via Ge°
<b>Z1115MP</b>	<b>98 ± 4</b>	<b>0,013 ± 0,007</b>
<b>Z1165MP</b>	<b>102 ± 4</b>	<b>0,060 ± 0,005</b>
<b>Si177</b>	<b>130 ± 5</b>	<b>0,002 ± 0,003</b>

Tableau 44 : Paramètres élémentaires, toutes les silices mélangées avec l'agent de coulage

Premièrement, il est observé que les surfaces d'adsorption Smol pour chacune des trois silices sont exactement les mêmes que celles obtenues pour les mélanges simples avec l'agent de coulage puisque les taux d'élastomère lié maximums sont les mêmes. Le long ré-malaxage entre le SBR et l'agent de coulage n'influe donc pas la surface d'adsorption du SBR à la surface de la silice par rapport à un mélange classique avec ou sans TESPT. La quantité de TESPT greffée chimiquement est faible par rapport à un mélange selon un protocole classique.

Ensuite, les énergies surfaciques de cohésion sont étudiées. Les valeurs obtenues sont comparées avec celles des mélanges classiques avec ou sans agent de coulage à l'aide de la Figure 137.

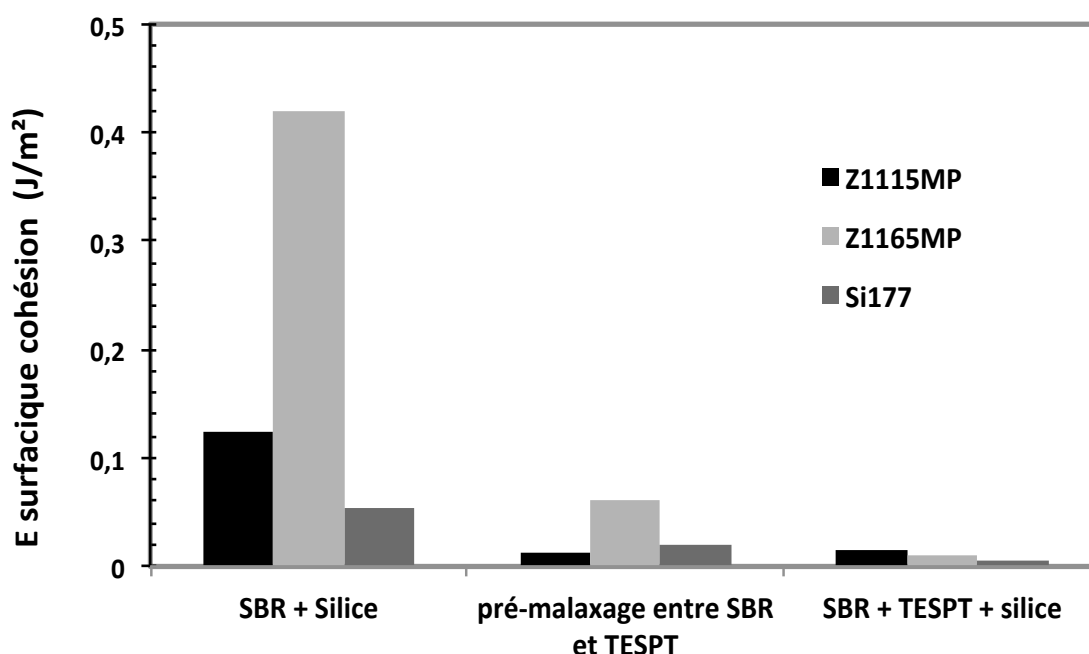


Figure 137 : Comparaison des énergies surfaciques de cohésion, influence du mélange

Toutes les silices mélangées selon le protocole classique avec le SBR via l'utilisation de l'agent de coulage présentent des énergies mesurées similaires ( $< 0,01 \text{ J/m}^2$ ). Ces valeurs sont très inférieures à celles trouvées dans le chapitre 4 en l'absence de TESPT. Concernant les mélanges ayant subi un long ré-malaxage entre SBR et TESPT, la silice Z1115MP et la silice Si177 ont des valeurs équivalentes alors que la Z1165MP ( $\approx 0,06 \text{ J/m}^2$ ) se démarque des deux autres silices ( $\approx 0,02 \text{ J/m}^2$ ).

En ce qui concerne la silice Z1115MP, il est observé que l'énergie surfacique de cohésion est similaire ( $\approx 0,01 \text{ J/m}^2$ ) pour les mélanges réalisés via le TESPT avec ou sans un long ré-malaxage. Dans le cas précis du mélange simple avec TESPT, la valeur obtenue est de  $0,013 \pm 0,007 \text{ J/m}^2$  : c'est donc largement inférieur à la valeur de l'énergie sans agent de coulage qui est de  $0,124 \pm 0,009 \text{ J/m}^2$ . Cela traduit et confirme un effet évident de l'agent de coulage sur les interactions charge – charge : ces dernières diminuent si des molécules de TESPT sont greffées chimiquement à la silice lors de la phase de dispersion de la silice. Cela est expliqué par le fait que le TESPT brise les liaisons hydrogènes au sein de la silice. Le même phénomène est observé pour la silice Si177.

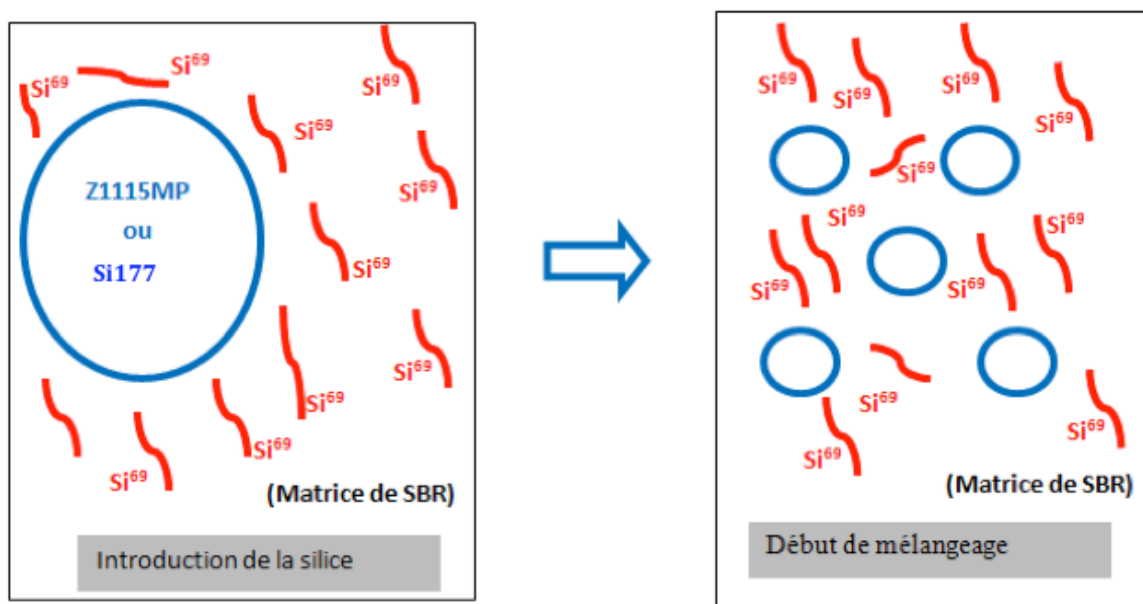
Concernant l'étude de la silice Z1165MP, les interactions charge – charge sont logiquement réduites lors des mélanges en présence d'agent de coulage par rapport aux interactions sans TESPT. De plus, les énergies surfaciques de cohésion ne sont pas les mêmes selon le mode d'introduction du TESPT (s'il y a ou non un ré-malaxage), contrairement à ce qui a pu être rencontré pour les silices Z1115MP et Si177. Dans le cas de cette silice Z1165MP, l'énergie surfacique de cohésion est logiquement la plus élevée pour un mélange simple entre SBR et silice. Elle est aussi plus forte dans le cas où il y eu le long ré-malaxage entre le SBR et l'agent de coulage par rapport au mélange selon le protocole classique avec le TESPT.

Nous souhaitons montrer que la quantité de TESPT greffée sur les silices Z1115MP et Si177 est plus forte que dans le cas de la Z1165MP. Cela peut être expliqué en tenant compte les données précédentes connues sur la dispersion des silices : cinétiques et scénarios de dispersion (Tableau 45). Il faut raisonner sur les différences d'interactions charge – charge au sein du réseau de charge. Or, ces interactions sont régies par le greffage plus ou moins important de molécules d'agent de coulage sur la silice. Les données concernant les ruptures des silices sont répertoriées dans le Tableau 45 :

<i>Paramètres de rupture</i>	<b><i><u>Z1115MP et Si 177</u></i></b>	<b><i><u>Z1165MP</u></i></b>
<b>Mode</b>	Désintégration	Fragmentation
<b>Cinétique</b>	<i>Rapide</i> (temps de Ge <sub>max</sub> sans organosilane $\approx$ 2 min)	<i>Lente</i> (temps de Ge <sub>max</sub> sans organosilane $\approx$ 5 min)

Tableau 45 : Mode et cinétique de rupture des silices

Les silices Z1115MP et Si177 se dispersent rapidement selon un mode de rupture par désintégration alors que la Z1165MP se disperse lentement selon un processus de fragmentation [DUM 11, BOU 11]. Ce sont ces différences qui vont permettre d'expliquer les variations observées dans les résultats obtenus précédemment sur les calculs des énergies surfaciques de cohésion. Les silices Z1115MP et la Si177 ont une énergie surfacique de cohésion indépendante du mode d'introduction de l'agent de coulage. Au contraire, la Z1165MP connaît une différence dans le calcul de l'énergie avec ou sans un long ré-malaxage. La Figure 138 représente le scénario de dispersion et de greffage de la silice obtenu dans le cas où l'organosilane a été dispersé dans le SBR lors du long ré-malaxage, pour les silices Z1115MP et Si177.

Figure 138 : Schéma de la rupture des agglomérats, présence de TESPT (Si<sup>69</sup>), Z1115MP et Si177

En ce qui concerne les silices Z1115MP et Si177, la rupture de la silice s'effectue selon un processus de désintégration qui est très rapide et cela permet aux molécules de TESPT présentes dans le SBR après un long ré-malaxage d'être rapidement en contact avec la silice.

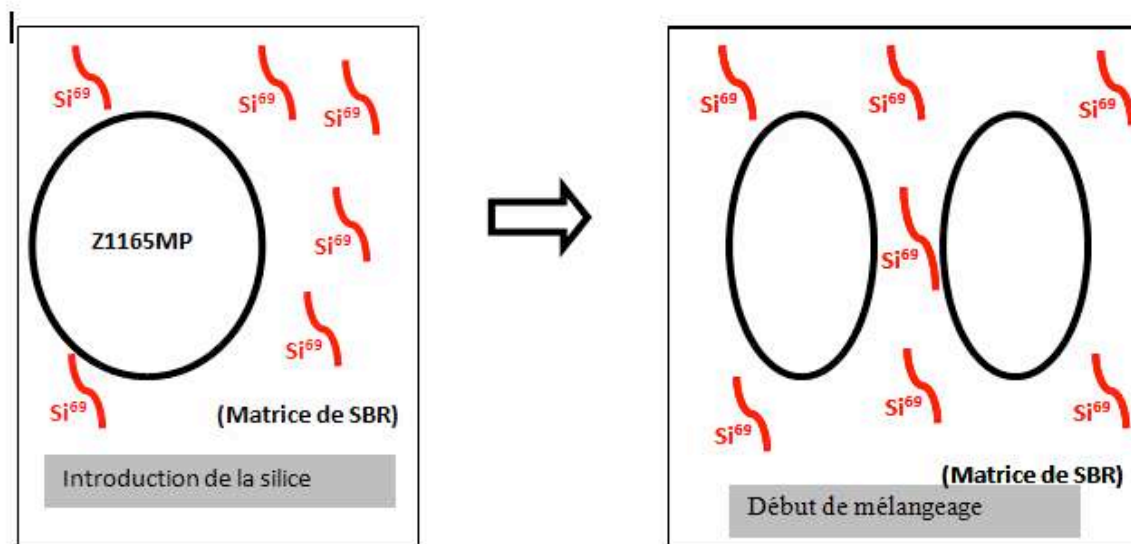


Figure 139 : Schéma de la rupture des agglomérats, présence de TESPT ( $\text{Si}^{69}$ ), silice Z1165MP

Le processus mis en évidence dans le cas de la Z1165MP est bien différent et schématisé ci-dessus. Dans le cas de la Z1165MP (Figure 139), la silice éclate lentement en gros fragments, ainsi les molécules de TESPT présentes se greffent sur une petite surface de silice : toutes les molécules de TESPT ne peuvent pas se greffer. Ce processus en plusieurs étapes se poursuit lentement au fur et à mesure de la rupture de la silice, sachant qu'une étape correspond à une fragmentation.

Dans le cas de la Z1115MP et de la Si177, la surface de silice accessible au début du mélange par les molécules d'agent de coulage est plus importante que celle offerte par la silice Z1165MP puisque cette dernière se disperse plus lentement et en plus gros fragments. Cela confère aux silices Z1115MP et Si177 un greffage de l'organosilane meilleur et plus rapide que pour la Z1165MP. La cinétique de désagglomération de la Z1165MP est plus lente que celle de la Z1115MP, ce qui entraîne la différence dans la capacité de l'organosilane à se chimisorber à la charge. En effet, une cinétique lente de rupture (Z1165MP) favorise la chimisorption du SBR à la charge car rapporté au cas d'une cinétique rapide (Z1115MP et Si177). Sachant que l'adsorption du SBR à la charge réduit la chimisorption du TESPT, on en déduit bien qu'une cinétique lente de rupture diminue moins les interactions charge-charge qu'une cinétique rapide (Z1115MP et Si177).

Pour comprendre les interactions charge - charge en fonction des silices lors de mélanges après un long ré-malaxage entre SBR et TESPT, on peut aussi raisonner en terme de « réacteurs de TESPT » autour de la silice. Pour les silices Z1115MP et Si177, le phénomène de rupture par désintégration en petits agrégats est rapide. Par conséquent, la concentration en TESPT par rapport à celle de SBR dans chacun des petits réacteurs (Figure 138) est plus importante que celle rencontrée dans les réacteurs plus volumineux rencontrés autour de la Z1165MP (Figure 139). Ainsi, plus il y a de TESPT autour des agglomérats de silices et plus les interactions charge-charge sont réduites.

Toutes ces explications relatives aux interactions charge – charge permettent de comprendre les résultats obtenus concernant les énergies surfaciques de cohésion. Pour la Z1165MP, l'énergie surfacique de cohésion est plus forte, s'il y a un long ré-malaxage entre SBR et TESPT, car l'organosilane se greffe moins facilement que dans le cas des mélanges simples avec le TESPT. A l'inverse, pour les mélanges avec la Z1115MP ou la Si177, les énergies d'interactions sont exactement les mêmes quel que soit le mode d'introduction de l'organosilane, car l'organosilane se greffe toujours à la même vitesse dans le cas des désintégrations.

#### 4. Conclusion

L'organosilane utilisée (le TESPT) permet d'augmenter la cinétique de désagglomération par rapport aux mélanges réalisés sans agent de coulage, en diminuant la cohésion des agglomérats. La raison de cette diminution de la cinétique de désagglomération est d'ordre chimique. Les molécules de TESPT se lient chimiquement avec la silice en rompant les liaisons hydrogènes qui permettent entre autres la cohésion des silices. L'organosilane entre en contact avec la silice suite à un contact direct ou via une infiltration des agglomérats.

Les différentes stratégies de mélange proposées mettent en évidence la compétition entre deux mécanismes antagonistes : la hydroxylation du SBR à la charge ou la chimisorption des molécules de TESPT sur les groupements silanols. Ces deux types de greffage influent la structure du réseau de charge et notamment les interactions charges. La différence observée pour les résultats obtenus avec 10 % ou 35 % d'agent de coulage met en évidence l'existence d'un taux critique en TESPT pour lequel la hydroxylation du SBR à la charge n'est plus possible.

La chimisorption du TESPT est ainsi favorisée dans le cas où la concentration en molécules d'agent de coulage est très importante (au delà du taux critique). Pour ces mélanges réalisés avec un excès de TESPT selon une introduction classique, c'est un effet de nombre qui favorise la chimisorption (c'est-à-dire des réactions chimiques). L'excès de TESPT bloque la physisorption. La chimisorption peut aussi être favorisée dans le cas où l'agent de coulage est introduit directement sur la silice (par contact direct ou par infiltration). Dans ces deux cas, il n'est pas possible de parler d'une réelle compétition entre chimisorption et physisorption puisque tout est fait pour favoriser la chimisorption : la compétition n'est pas équitable.

Cette compétition est uniquement mise en évidence dans le cas des mélanges avec un remalaxage entre l'agent de coulage et la matrice. En effet, pour ces mélanges, aucun effet de nombre n'est mis en jeu et les molécules d'agent de coulage ne sont initialement pas éloignées de la silice comme dans le cas des mélanges simples. Finalement, à 10 °C, il est observé que la physisorption l'emporte face à la chimisorption. Ces essais avec un remalaxage ont aussi permis de mettre en évidence l'influence du type de dispersion (érosion ou ruature) sur la cinétique de greffage. Plus la quantité de TESPT présente sur la silice diminue et plus c'est la physisorption du SBR qui est favorisée. En effet, il est constaté (grâce aux énergies surfaciques de cohésion) que les silices se dispersant selon un mécanisme de ruature dispersent de moins de molécules de TESPT greffées chimiquement que les silices se dispersant selon un mécanisme par érosion.

En résumé, lors du procédé de mise en œuvre, le choix du mode d'introduction de l'organosilane est primordial en fonction des caractéristiques finales souhaitées pour le nanocomposite réalisé : élastomère lié, taux de greffage du TESPT, cinétique de désagglomération. En effet, il a été démontré dans ce chapitre toute l'importance de l'influence du TESPT sur les interactions charge-charge ou charge matrice gouvernée par la compétition entre chimisorption et physisorption.





## **Conclusion Générale**



## Conclusion générale

Cette étude s'est inscrite dans une thématique d'élaboration de matériaux ayant un impact réduit sur l'environnement à travers le sous-projet DURAMAT SP1.1 et dans le cadre d'une coopération industrielle entre MFP Michelin et Rhodia via les partenaires académiques. Ce projet vise le développement d'un matériau nanocomposite destiné à la bande de roulement des pneumatiques. L'objectif était l'identification d'au moins un levier permettant l'amélioration significative de la conjugaison « état de dispersion / temps de mélangeage ». D'un point de vue technologique, le comportement de la silice en terme de dispersion dans l'élastomère lors de l'opération de mélangeage, l'amélioration de l'état de dispersion et la compréhension des propriétés physico-chimiques des silices ont été abordés dans ce projet. Dans le but de introduire une silice aux propriétés physico-chimiques spécifiques, la conjugaison des données fournies par l'ensemble des partenaires du projet a conduit à trouver un compromis entre une faible friabilité à sec selon le cahier des charges et une bonne dispersibilité souhaitée en mélangeage. La résolution de ces défis devrait permettre entre autres un accroissement de la résistance à l'usure du pneumatique, une manipulation plus aisée des silices ainsi qu'une éventuelle diminution des coûts de production.

Ce travail de thèse avait comme objectif scientifique l'identification et la caractérisation de la dispersion de mélanges de diverses silices nanométriques sous forme de micro-erles dans une matrice élastomère de SBR, en fonction de multiples stratégies de mélange. Le but était également la mise en évidence des mécanismes de dispersion des suspensions concentrées en charge, puis la détermination de l'efficacité et de la cinétique de dispersion. Diverses techniques de caractérisation des systèmes chargés ont été développées et validées afin de déterminer des descripteurs caractéristiques de l'état de dispersion. L'étude bibliographique, porte au domaine de la dispersion des charges nanométriques dans les élastomères, a révélé la nécessité d'orienter la recherche sur la caractérisation globale lors de la dispersion : la cinétique, la définition des paramètres élémentaires, la détermination du scénario, l'étude de la dimension fractale, l'influence de l'agent de coulage et des stratégies de mélanges employées.

Ce travail s'est concentré sur une approche multi-échelle afin de rendre l'impact des phénomènes microscopiques, l'interaction charge-matrice avec ou sans agent de coulage et la dispersion des charges sur les propriétés macroscopiques. L'incorporation de silice est

réalisée grâce à un mélangeur interne et sous contrôle de température. Finalement, la silice initialement en microparticules ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ) est dispersée à l'échelle nanométrique (10-100 nm). Les nanocomposites obtenus sont alors caractérisés au cours du mélangeage. Suite à ces travaux, plusieurs résultats pertinents ont été établis.

### *1°) Méthodes de caractérisation de l'état et de la cinétique de dispersion*

L'élaboration de techniques d'analyses judicieuses et adéquates a été nécessaire pour étudier le système chargé en cours et en fin de mélangeage. Ces méthodes de caractérisations (microscopie électronique en transmission, mesure du taux d'élastomère lié à la charge, outil rhéologique en spectroscopie mécanique linéaire ou non linéaire) forment un ensemble complémentaire conduisant à une analyse multi-échelles des nanocomposites.

L'outil rhéologique a montré toute sa pertinence puisqu'il est très sensible pour caractériser l'évolution de la dispersion de charges dans une matrice élastomère. En particulier, en rhéologie linéaire, le module de conservation  $G'$  montre un plateau significatif aux faibles fréquences. Ce plateau est fortement sensible à l'état de dispersion ainsi qu'à la nature des interactions entre les charges. Le module correspondant à ce plateau est appelé  $G_e$ . Le module  $G_e$  a été défini comme le produit du nombre de contacts  $N$  influant la cohésion entre les agrégats par leur énergie d'interaction  $E$  gouvernée par le taux d'élastomère lié. L'évolution au cours du mélangeage du module  $G_e$  est primordiale dans la compréhension du scénario de dispersion. En effet,  $G_e(t)$  fait le lien entre les descripteurs de dispersion et il caractérise la force du réseau de charge formé. Par exemple, avant le module  $G_{e_{\max}}$ , c'est la phase de désagglomération de la silice alors qu'après ce  $G_{e_{\max}}$ , il s'agit de la physisorption du SBR à la surface de la silice.

La microscopie électronique en transmission, utilisée pour mesurer la taille des agglomérats ou des agrégats en fonction du temps de mélange, s'est révélée être une caractérisation essentielle dans l'étude des cinétiques de désagglomération et de réduction de taille des agrégats. La phase de rupture des agglomérats est également étudiée par l'intermédiaire de la rhéologie non-linéaire afin de quantifier les désagglomérations. Enfin, les mesures du taux d'élastomère lié correspondent à un descripteur fiable des interactions charge - matrice.

En étudiant l'évolution des modules de pertes et de conservations à divers temps de mélangeage, il est possible de caractériser la dispersion (état, type, avancement, scénario). Le module de perte  $G''$  permet de connaître l'énergie dissipée par frottements internes due au

caractère visqueux de la matrice ou alors causée par des désagglomérations et réarrangements de la silice. En fonction du temps de mélangeage, les évolutions du module  $G''$  en fonction du taux de déformation ont des variations caractéristiques de l'état de dispersion. Dans ce travail, nous avons défini un nouveau mécanisme à partir du modèle Leonov. En considérant que les agglomérats ou les clusters d'agrégats peuvent subir une déformation avant rupture, nous avons introduit l'idée d'une réorganisation interne au sein des agglomérats comme étant un mécanisme dissipatif. Il a été mis en évidence une corrélation possible entre l'étude de la bosse sur le module  $G''$  en spectroscopie mécanique non linéaire, le module  $G'$  en spectroscopie mécanique linéaire et les observations réalisées en MET.

Il est apparu clairement que la surface spécifique est reliée aux autres descripteurs de dispersion. Par conséquent, nous avons défini des paramètres élémentaires de la dispersion qui sont indépendants de la surface spécifique dans le but de caractériser l'aptitude des silices à se disperser. Ainsi, plusieurs grandeurs ont été abordées afin de qualifier la structure du réseau de charge:

- L'énergie surfacique de cohésion qui est un indicateur de la cohésion entre les charges sans SBR lié et en s'affranchissant de leur surface spécifique.
- La surface de silice  $S_{mol}$  occupée par le SBR adsorbé ne semble pas dépendre de la nature topologique de la surface et elle est de l'ordre de la centaine de  $nm^2$ . Cette quantité est seulement affectée par la nature chimique de la surface. Le caoutchouc lié affecte l'interaction entre les agrégats jusqu'au cours du mélangeage, l'interaction charge-charge est remplacée par une interaction charge-caoutchouc.
- La rugosité et l'activité chimique de la silice. Ces paramètres jouent un rôle direct dans les interactions charge-charge et charge-matrice.
- Après l'étude approfondie du module  $G_e(t)$ , un paramètre caractéristique du mécanisme de dispersion (par érosion ou rupture) et de l'aisance de la micro-erle de silice à se désagglomérer a été défini. Il s'agit de l'énergie élastique totale de désagglomération ( $\tau_d$ ).
- La constante  $k$  caractéristique de la cinétique de hysorption du SBR à la silice.
- La contrainte de rupture des agglomérats en cours de mélangeage.

Lors de cette thèse, l'impact des conditions de mélangeage sur le scénario de dispersion, telles que l'effet de l'eau libre, le taux de cisaillement ou encore une pause dans le mélangeage ont été mis en évidence :

- Par exemple, la température de mélange peut notamment avoir un rôle prépondérant dans le fait d'éliminer ou non l'eau libre présente en surface de la silice. Cette eau libre tend à réduire drastiquement les interactions charges matrices.
- Les autres modifications des stratégies de mélange, telles que les modifications du taux de cisaillement ou une pause dans le mélange lors de la phase de désagglomération, ont un rôle sur les cinétiques de désagglomération et de rhéofléation. Ces modifications de cinétiques induisent une constitution du réseau de charge différente.

En fonction du type de silice, de leur mécanisme de désagglomération (érosion ou rupture) et des stratégies de mélanges, plusieurs scénarios ont été déterminés. Ceux-ci divergent par des cinétiques de désagglomération ou de rhéofléation différentes. Pour certaines silices, un cas particulier représentant une désagglomération secondaire des agglomérats initiaux a cependant dû être examiné. Il a été admis que la désagglomération secondaire provenait de la désagglomération tardive d'agglomérats issus de la croûte compacte des micro-vides de silice. Finalement, il a été observé que la rhéofléation du SBR à la charge est un phénomène lent par rapport à la phase de désagglomération.

## 2°) Structure du réseau de charge et fractalité

Les essais réalisés sur une même silice à différents taux de charge ont été particulièrement utiles. Ces essais ont montré que l'augmentation du taux de SBR rhéofléé entraînait la diminution de la surface d'adsorption. De plus le taux d'élastomère lié relatif est plus fort lorsque le taux de charge augmente. La structure et la force du réseau de charge ont été mises en évidence par l'intermédiaire de la fractalité du système. Ainsi, les dimensions fractales ont dû être estimées à partir de nos descripteurs et elles ont permis d'établir un lien avec le mode de désagglomération (par érosion ou par rupture) : l'augmentation de la dimension fractale signifie une désagglomération par érosion qui tend à augmenter la force du réseau de charge. Le calcul de l'énergie surfacique de cohésion associée a été discuté. Elle peut être calculée soit en considérant un arrangement compact de clusters d'agrégats, soit en supposant un arrangement fractal des agrégats formant le réseau de charge, comme Kluegel l'a défini dans ses travaux. La dernière méthode de calcul s'est révélée être la meilleure dans la détermination de l'énergie d'interaction entre les agrégats de silice. En effet, les valeurs sont de l'ordre de la dizaine de  $\text{mJ/m}^2$ , ce qui est conforme à l'estimation menée à partir des connaissances

bibliographiques. A contrario, il est surprenant de trouver des valeurs hors normes dans le cas du calcul considérant un arrangement fractal des agrégats. En résumé, le réseau de charge s'avère être un enchevêtrement complexe de clusters d'agrégats, ces derniers étant eux mêmes arrangés de façon fractal au sein des clusters ( $d_f \approx 2,2$  pour la Z1115MP).

### 3°) Effet de l'agent de couplage

Dans notre cas avant la vulcanisation du mélange, l'agent de couplage permet uniquement une augmentation de la cinétique de désagglomération de la silice, comme dans le cas d'une modification du taux de cisaillement. La connaissance de la cinétique de chimisorption du SBR est primordiale car elle entre en compétition avec la réaction de greffage des futurs agents de couplages. Son mécanisme d'action est de diminuer la cohésion des silices puisque, en se liant chimiquement avec les groupements silanols, le TESPT remplace les liaisons hydrogènes qui assuraient la cohésion de la silice. Sachant que l'agent de couplage permet une augmentation de la cinétique de désagglomération de la silice en milieu concentré, divers modes d'introduction, à différents taux de TESPT, ont été étudiés afin de favoriser ou non la chimisorption. Il a été mis en évidence une compétition entre l'agent de couplage qui se chimisorbe et l'élastomère qui se chimisorbe à la surface de la silice. L'agent de couplage greffé à la silice diminue l'énergie surfacique de cohésion des silices. La surface de chimisorption du SBR est la même qu'en l'absence d'agent de couplage lorsqu'il n'est pas introduit en excès. À partir de nos travaux à 10 °C, nous pouvons conclure que la chimisorption de l'agent de couplage n'est pas favorisée face à la chimisorption du SBR. La chimisorption est uniquement favorisée dans le cas d'un taux de TESPT introduit supérieur au taux critique permettant un total recouvrement de la silice. Dans ce cas, les interactions charge-matrice sont totalement inhibées (pas d'élastomère lié). De plus, on observe un effet de grossissement des agrégats suite à l'excès de TESPT. La cinétique de désagglomération est elle aussi influencée par le type de mécanisme de dissection de la silice (par érosion ou par rupture). Une érosion permet un contact rapide et en nombre avec l'agent de couplage alors qu'une rupture signifie une accentuation de la chimisorption face à la chimisorption.

Les travaux réalisés lors de cette thèse ont ainsi répondu à la problématique qui était de déterminer l'impact des différentes stratégies de mélangeage sur la cinétique et les états



finaux de dis`ersion, avec ou sans agent de cou`lage, `our des silices aux `ro`riétés `hysico-chimiques différentes. Ce travail fourni des descripteurs de dis`ersion multi-échelles et des `aramètres qui `ermettent une très bonne investigation des `hénomènes mis en jeu lors de la dis`ersion.

En com`ément de nos travaux, il serait intéressant de `ouvoir étudier la fractalité du réseau de charge `our différentes stratégies de mélange : avec ou sans agent de cou`lage, avec ou sans taux de cisaillement, avec ou sans `ause dans le mélangeage, avec ou sans eau libre ... Ces données `ermettraient une meilleure com`réhension du scénario de la dis`ersion et de son effet sur la constitution du réseau de charge. Concernant les mélanges avec l'agent de cou`lage, en `ers`ective, il serait intéressant d'étudier les rendements de greffage du TESPT afin de les corréler avec nos différentes cinétiques : désagglomération, `hysisor`tion et chimisor`tion. Enfin, une analyse des cinétiques d'infiltration de l'agent de cou`lage au sein des agglomérats et fragments com`acts de silice, dans le cas de sus`ensions concentrées en charge `ourrait être envisagée `our caractériser davantage la dis`ersion secondaire.

Il `ourrait être également intéressant d'étudier le cas de la dis`ersion de sus`ensions concentrées en charge nanométriques agglomérées mais amor`hes (sans `ossibilité d'interactions charge - charge) ou avec une interaction connue ou contrôlée. Dans ce cas, les interactions charge-matrice devront être nulles ou constantes. Par exem`le, les agglomérats initiaux `ourraient être maintenus via un surfactant qui, une fois éliminé en début de mélangeage, laisserait les charges nanométriques se dis`erser librement. Un modèle général de la dis`ersion serait ainsi déterminé, `ermettant la com`réhension de la dis`ersion et du `hénomène de la constitution ou non du réseau de charge, en l'absence d'affinités tro`im`ortantes entre charge et matrice. A l'avenir, le modèle de Klu``el `ourra aussi être discuté. Les discussions concernant l'arrangement fractal des agrégats `ermettront `eut-être de trouver une relation universelle de l'énergie surfacique de cohésion, quel que soit le taux de charge ou le taux de cisaillement. De `lus am`les connaissances de la structure du réseau de charge (fractalité, arrangement des clusters d'agrégats, fraction volumique des clusters) seront notamment obtenues avec une analyse en tomogra`hie 3D MET, afin de déterminer au mieux les énergies surfaciques de cohésion. Enfin, concernant la dis`ersion de sus`ensions concentrées en charges nanométriques dans une matrice élastomère, com`rendre l'ensemble des clefs gouvernant les scénarios et cinétiques liés à la dis`ersion reste encore et toujours le but ultime.

## **Références bibliographiques**



- [ALL 88a] M.B. ALLEN III, G.A. BEHIE J.A. TRANGENSTEIN, Multi-phase flow in a porous media, lecture note in engineering, Vol.34, Springer, New York (1988)
- [ALL 88b] T. ALLEN, Granulométrie, Techniques de l'Ingénieur référence p.1040 (1988)
- [ALI 08] I. ALIG, T. SKIPA, D. LELLINGUER, P. POTSCHEKE - Destruction and formation of a carbon nanotube network in polymer melts: Rheology and conductivity spectroscopy - Polymer, 2008, 49, 3524-3532
- [AMA 83] T. AMARI, K. WATANABE - Rheological properties of disperse systems of pigment - Polymer Engineering Reviews, 1983, 3, 277
- [AMA 97] T. AMARI, K. UESUGI, H. SUZUKI - Viscoelastic properties of carbon black suspension as a flocculated percolation system - Progress in Organic Coatings, 1997, 31, 171-178
- [ANS 04] ANSARIFAR, A., LIM, H.P., NIJHAWAN, R., Assessment of the effect of a bifunctional organosilane on the bound rubber and properties of some natural rubber compounds, Int. J. Adhes. Adhes., 2004, 24, 9-22
- [ANS 05] ANSARIFAR, A., AZHAR, A., IBRAHIM, N., SHIAH, S.F., LAWTON, J.M.D., The use of a silanised silica filler to reinforce and crosslink natural rubber, Int. J. Adhes. Adhes., 2005, 25, 77-86
- [ARA 97] M. ARANGUREN, E. MORA, C-W. MACOSKO, Compounding fumed Silicas into polydimethylsiloxane : bound rubber and final aggregate size, Journal of colloid and interface science 195, 329-337 (1997)
- [ARR 04] V. ARRIGHI, I.J. MCEWEN, H. QIAN, M.B. SERRANO PRIETO, The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber, Polymer 44 (2003) 6259-6266
- [AST 01] M. ASTRUC, Etude rhéologique de la morphologie de mélanges concentrés de polymères immiscibles et de polymères chargés en noir de carbone, Thèse de Doctorat de sciences et génie des matériaux, Spécialité Anti-oxydants : Ecole des Mines de Paris (2001)
- [BAR 06] S. BAR-CHAPUT, C. CARROT - Rheology as a tool for the analysis of the dispersion of carbon filler in polymers - Rheologica Acta, 2006, 45, 339-347
- [BAT 72] G.K. BATCHELOR, J.T. GREEN, The hydrodynamic interaction of two freely-moving spheres in a linear flow field. J. Fluid Mech., 56, 375-400 (1972)
- [BEC 10] V. BECKER, H. BRIESEN, A master curve for the onset of shear induced restructuring of fractal colloidal aggregates, J. Colloid Interface Sci. 346, 32-36 (2010)
- [BER 02] J. BERRIOT, F. LEQUEUX, L. MONNERIE, H. MONTES, D. LONG, Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a <sup>1</sup>H NMR study, J. Non-Crist. Solids 307-310, 719-724 (2002)

- [BER 03] J. BERRIOT, H. MONTES, F. MARTIN, M. MAUGER, W. PYCKHOUT-HINTZEN, G. MEIER, H. FRIELINGHAUS, Reinforcement of model filled elastomers : synthesis and characterization of the dispersion state by SANS measurements, *Polymer* 44 (2003) 4909–4919
- [BOH 94] F. BOHIN, D.L. FEKE, I. MANAS-ZLOCZOWER, Penetration of silicone polymers into silica agglomerates and its influence on dispersion mechanism, *Rubber Chem. Technol.*, 67, 602-609 (1994)
- [BOH 96] F. BOHIN, I. MANAS- ZLOCZOWER, D.L. FEKE, Kinetics of dispersion for sparse agglomerates in simple shear flows : application to silica agglomerates in silicone polymers, *Chem. Eng. Sci.*, 51(23), 5193-5204 (1996)
- [BOK 01] L. BOKOBZA, V. GAULLIARD, L. LADOUCE, Silica reinforcement of styrene- butadiene rubbers, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 54.jahrgang, Nr.4/ (2001)
- [BOK 04] L. BOKOBZA, The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers, *Macromol. Mater. Eng.* 2004, 289, 607–621
- [BOK 05] L. BOKOBZA, J.P. CHAUVIN, Reinforcement of natural rubber: use of in situ generated silicas and nanofibres of sepiolite, *Polymer* 46, 4144-4151 (2005)
- [BOL 58] W.R. BOLEN, R.E. COLWELL, Intensive mixing, *Soc. Plast. Eng. J.* 14(8), 24-28 (1958)
- [BOM 96] Y. BOMAL, P. COCHET, B. DEJEAN, P. FOURRE, D. LABARRE, Une silice de nouvelle génération pour pneumatiques, *L'actualité chimique*, 1, 42-48 (1996)
- [BOO 63] B.B. BOONSTRA, A .I. MEDALIA, Effect of Carbon Black dispersion on the mechanical properties of rubber vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.* 36, 115- (1963)
- [BOT 03] A. BOTTI, W. PYCKHOUT-HINTZEN, D. RICHTER, V. URBAN, E. STRAUBE, J. KOHLBRECHER, Silica filled elastomers\_ polymer chain and filler characterization in the undeformed state by a SANS–SAXS approach, *Polymer* 44 (2003) 7505–7512
- [BOU 11] I. BOUDIMBOU, Mécanismes élémentaires de dispersion de la charge dans une matrice élastomère. Thèse de Doctorat Science et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, 2011
- [BOY 05] J. F. BOYLE, I. MANAS-ZLOCZOWER, D. L. FEKE, Hydrodynamic analysis of mechanisms of agglomerate dispersion, *Powder Technology*, 153, 127-133 (2005)
- [BRI 07] N. BRIELLES, F. CHANTRAINE, M. VIANA, D. CHULIA, P. BRANLARD, G. RUBINSTENN, F. LEQUEUX, D. LASSEUX, M. BIROT, D.ROUX, O. MONDAIN- MONVAL, Imbibition and dissolution of porous medium, *Ind. Ing. Chem. Res.* 46, 5785- 5793 (2007)

- [CAN 08] CANTALOUBE, B., Les élastomères, Cours du Master "Matériaux Polymères", Université de Saint-Etienne, 2008
- [CAN 96] B.CANTALOUBE, Mélanger un élastomère et une charge dans un mélangeur interne : description, cinétiques et problèmes rencontrés, 4ème journée franco-allemande du caoutchouc, Trèves, 15-16 Nov. 1996
- [CAR 07] C. CARROT, 2007, Formation : Rhéologie des Polymères Chargés
- [CAR 10] C. CARROT, J-C. MAJESTE, B. OLALLA, R FULCHIRON. - On the use of the model proposed by Leonov for the explanation of a secondary plateau of the loss modulus in heterogeneous polymer–filler systems with agglomerates - Rheologica Acta, 2010, 49, 513-527, 2010
- [CAS 05] CASTELLANO, M., CONZATTI, L., COSTA, G., FALQUI, L., TURTURRO, A., VALENTI, B., NEGROTI, F., Surface modification of silica: 1. Thermodynamic aspects and effect on elastomer reinforcement, Polymer, 2005, 46, 695-703
- [CAS 05] M. CASTELLANO, L. CONZATTI, G. COSTA, L. FALQUI, A.TURTURRO, B. VALENTI, F. NEGRON, Surface modification of silica : Thermodynamic aspects and effect on elastomer reinforcement, Polymer 46 (2005) 695–703
- [CAS 08] P. CASSAGNAU, Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites, Polymer 49 (2008) 2183e2196
- [CAS 10] P. CASSAGNAU, C. BARRES, Rheological Behavior of Rubber Nanocomposites, Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications 2010
- [CAU 96] M. CAUDE, Méthodes chromatographiques, Techniques de l'ingénieurs, référence P 1445 (1996)
- [CHA 96] J. CHATELET, Systèmes électroniques semi-actifs, Techniques de l'ingénieur, référence E 4410 (1996)
- [CHO 01] S-S CHOI, Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber composites, Polymer Testing 21 (2002) 201–208
- [CHO 02] S-S CHOI, I-S KIM, Filler-polymer interactions in filled polybutadiene composites, European Polymer Journal 38 (2002) 1265–1269
- [CHO 03] S-S CHOI,1 B-H PARK,2 C NAH, Effect of low molecular weight polybutadiene as processing aid on properties of silica-filled styrene-butadiene rubber composites, J Appl Polym Sci 90 : 3135–3140, 2003
- [CHO 04] S-S CHOI, B-H PARK, H S, Influence of filler type and content on properties of styrene-butadiene rubber (SBR) composite reinforced with carbon black or silica, Polym. Adv. Technol. 2004; 15: 122–127

- [CHO 06] S-S. CHOI, G. CHO, Influence of 1,2-unit contents on retraction behaviors of SBR vulcanizates, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 4707–4711 (2006)
- [CHU 94] O.Y. CHUN, Etude des interactions à l'interface silice-caoutchouc, Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace (1994)
- [CLE 01] F.CLEMENT, A.LAPRA, L. BOKOBZA, L.MONNERIE, P.MENEZ, Atomic force microscopy investigation of filled elastomers and comparison with transmission electron microscopy – application to silica-filled silicone elastomers, *Polymer* 42 (2001) 6259-6270
- [COH 89] JP. COHEN ADDAD. Silica-siloxane mixtures. structure of the adsorbed layer: chain length dependence. *Polymer* 1989;30:1820 -3
- [COH 92] JP. COHEN ADDAD. Sol or gel-like behaviour of ideal silica±siloxane mixtures: percolation approach. *Polymer* 1992;33:2762 - 7
- [COL 04] COLLIN, V., Etude rhéologique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères, Thèse Doct. sciences génie matériaux, Soûlia Anti-polis : Ecole des Mines de Paris, 2004
- [COL 05] COLLIN, V., PEUVREL-DISDIER, E., Dispersion mechanisms of carbon black in an elastomer matrix, *Elastomery*, 2005, 9, 9-15
- [COR 05] L.CORTE, L. LEIBLER, Analysis of polymer blends morphologies from transmission electron micrographs, *Polymer* 46 (2005), 6360–6368
- [COT 84] G.R. COTTON, Mixing of carbon black with rubber I. Measurement of dispersion rate by changes in mixing torque, *Rubber Chem. Technol.*, 57, 118-133 (1984)
- [COT 85 I] G.R COTTON, Paper to Rubber Division, ACS meeting, April 1985
- [COT 85 II] G.R. COTTON, Mixing of carbon black with rubber. II. Mechanism of carbon black incorporation. *Rubber Chem. Technol.*, 58, 774 (1985)
- [DAN 75] DANNENBERG, E.M., Rubber chemistry and technology (1975)
- [DIE 05] DIEKERS, W., NOORDERMEER, J.W.M., Mixing of silica compounds: The chemistry of the silanization reaction as determined by the type of coupling agent and process parameters, International conference: European Rubber Research, Paderborn, Germany, January 25-26, 2005
- [DIZ 76] E.S. DIZON, Processing in an internal mixer as affected by carbon black properties, Cities Company, Petrochemicals Research, Drawer 4, New Jersey 08512 (1976)
- [DON 93] J. DONNET, R. BANSAL, M. WANG, Carbon Black, Marcel Dekker, INC. New York, 1993. 290 (1993)
- [DUG 03] V. DUGAS, Y. CHEVALIER, Surface hydroxylation and silane grafting on fumed and thermal silica, *Journal of Colloid and Interface Science* 264 (2003) 354–361

- [DUM 11] T. DUMAS, Caractérisation physico-chimique des granules et dispersion à sec des granules de silice. Thèse de Doctorat Chimie et Sciences des Matériaux, Ecole des Mines de Saint Etienne, Saint-Etienne, 2011
- [ELI 07] L. ELIAS, F. FENOUILLOT, J-C. MAJESTE, P. CASSAGNAU, Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles, *Polymer* 48 (2007) 6029-6040
- [ELI 08] L. ELIAS, F. FENOUILLOT, J.C. MAJESTE, P. ALCOUFFE, P. CASSAGNAU, Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles: Rheology and effective interfacial tension, *Polymer* 49 (2008) 4378–4385
- [FEK 07] D.L. FEKE, Shear-induced dispersion of particle agglomerates, *Handbook of Powder Technology*, 11, 815-852 (2007)
- [FRA 11] D. FRAGIADAKIS, L. BOKOBZA, P. PISSIS, Dynamics near the filler surface in natural rubber-silica nanocomposites, *Polymer* 52 (2011) 3175-3182
- [FRE 86] T. FRELTOFT, J. K. KJEMS, Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering, *Phys. Rev. B* 33, 269–275 (1986)
- [FRO 05] FROLICH, J., NIEDERMEIER, W., LUGINSLAND, H.-D., The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement, *Composites Part A*, 2005, 36, 449-460
- [FRO 05] J. FROHLICH, W. NIEDERMEIER, H.-D. LUGINSLAND, The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement, *Composites: Part A* 36 (2005) 449–460
- [GAL 11] F-J. GALINDO-ROSALES, P. MOLDENAERS, J. VERMANT, Assessment of the Dispersion Quality in Polymer Nanocomposites by Rheological methods, *Macromol. Mater. Eng.* 2011, 296, 331–340
- [GAT 07] C. GATUMEL, Analyse granulométrique : caractérisation de la taille et de la forme des particules, cours sur les Sciences et la Technologie des poudres, <http://boisieriere.enstimac.fr>, consulté en date du 10 novembre 2007
- [GAU 04] C. GAUTHIER, E. REYNAUD, R. VASSOILLE, L. LADOUCE-STELANDRE, Analysis of the non-linear viscoelastic behaviour of silica filled styrene butadiene rubber, *Polymer* 45 (2004) 2761–2771
- [GOP 05] P. GOPALAKRISHNAN, I. MANAS-ZLOCHOWER, L. FEKE, Investigating dispersion mechanisms in partially infiltrated agglomerates: Interstitial fluid effects, *Powder Technology* 156, 111-119 (2005)
- [GUY 05] L. GUY, Y. BOMAL, L. LADOUCE-STELANDRE, Ph. COCHET, Elastomers reinforcement by recycled silicas, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 58, 43-49 (2005)



- [GUY 06] GUY, L., BOMAL, Y., COCHET, P., NEBUT, S., Effect of silica properties on reinforcement, DIK-Funktionale Füllstoffe, Hannover, 30 juin 2006
- [GUY 08] L. GUY, S. DAUDEY, P.H. COCHET, Y. BOMAL, New insights in the dynamical properties of recycled silica filled rubber using a new high surface silica. Communication, Paper 65, ACS 2008
- [HAR 06] S.HARADA, R. TANAKA, H. NOGAMI, M. SAWADA, Dependence of fragmentation behaviour of colloidal aggregates on their fractal structure, J. Colloid Interface Sci. 301, 123-129 (2006)
- [HAS 02] HASSE, A., KLOCKMANN, O., WEHMEIER, A., LUGINSLAND, H.-D., KOLN Influence of the amount of polysulfane silanes on the crosslinking density of silica-filled rubber compounds, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2002, 55, pp. 236-243
- [HEI 02] G. Heinrich, M. Kluwe, T-A. Vilgis, reinforcement of elastomers, Current Opinion in Solid State and Materials Sciences 6 (2002) 195-203
- [HES 84] HESS, W. M., SWOR, R. A., MICEK, E. J., The influence of carbon black, mixing, and compounding variables on dispersion, Rubber Chem. Technol., 1984, 57, pp. 959-1000
- [HOR 92a] S. W. HORWATT, I. MANAS-ZLOCZOWER, D. L. FEKE, Dispersion behavior of heterogeneous agglomerates at supercritical stresses, Chem. Eng. Sci., 47, 1849-1855 (1992)
- [HOR 92b] S. W. HORWATT, D. L. FEKE, I. MANAS –ZLOCZOWER, The influence of structural heterogeneities on cohesivity and breakup of agglomerates in simple shear flow, Powder technology, 72, 113-119 (1992)
- [HOR 04] P.J. HERRERA-FRANCO, A. VALADEZ-GONZALEZ, Mechanical Properties of Continuous Natural Fibre- Reinforced Polymer Composites, Composites:Part A Applied Science & Manufacturing, 35, 339-345 (2004)
- [HUN 97] HUNSCHE, A., GORL, U., MULLER, A., KNAACK, M., GOBEL, Th., HURTH, Investigations concerning the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer, Part 1: Reaction mechanism and reaction model for silica/organosilane, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1997, 50, pp. 881-889
- [HUN 98] HUNSCHE, A., GORL, U., KOBAN, H.G., Investigations on the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer, Part 2: Kinetic aspects of the silica-organosilane reaction, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1998, 51, pp. 525-533
- [IFO 87] IFOCA, Synthèse, propriétés et technologie des élastomères, IFOCA, édit. 1987
- [ILE 79] R.K. ILLER, The chemistry of silica, John Wiley and Son, New York, (1979)
- [JAG 04] K. M. JÄGER, S. S. EGGEN - Scaling of the viscoelasticity of highly filled carbon black polyethylene composites above the melting point - Polymer, 2004, 45, 7681-7692

- [JOU 02] N. JOUAULT, P. VALLAT, F. DALMAS, S. SAID, J. JESTIN, F. BOUE, Well dispersed fractal aggregates as filler in Polymer-Silica nanocomposites, long range effects in rheology, *Macromolecules*, 2009, 42 (6), pp. 2031–2040
- [KAO 05] KAO, S. V., MASON, S. G., Dispersion of particles by shear, *Nature*, **253**, pp. 619-621 (1975)
- [KEL 62] J. M. MCKELVEY, *Polymer Processing*, John Wiley, New York, 1962, 326-332
- [KHA 05] KHAYET, M., VILLALUENGA, J.P.G., VALENTIN, J.L., LOPEZ-MANCHADO, M.A., MENGUAL, J.I., SEOANE, B., Filled poly(2,6-dimethyl-1,4-benzylene oxide) dense membranes by silica and silane modified silica nanoparticles: characterization and application in pervaporation, *Polymer*, 2005, 46, pp. 9881-9891
- [KLU 03] M. KLUKEL, elasticity of fractal filler network in elastomers, *Macromol. Symp.* 194, 39-45 (2003)
- [KOH 05] S KOHJIYA, A KATOH, J SHIMANUKI, T HASEGAWA, Y IKEDA, Three dimensional nano-structure of in situ silica in natural rubber as revealed by 3D-TEM/electron tomography. *Polymer* 46 (2005) 4440–4446
- [KOT 04] R. KOTSILKOVA, D. NESHEVA, I. NEDKOV, E. KRUSTEVA, S. STAVREV - Rheological, electrical, and microwave properties of polymers with nanosized carbon particles - *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92, 2220-2227
- [KOS 86] L. E. KOSINSKI, J. M. CARUTHERS - The effect of molecular weight on the rheological properties of poly(dimethylsiloxane) filled with fumed silica - *Rheologica Acta*, 1986, 25, 153-160
- [KRI 59] I. M. KRIEGER, T. J. DOUGHERTY, A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *Trans. Soc. Rheol.*, 20, pp. 137-152 (1959)
- [KRY 97] KRYSZTAFKIEWICZ, A., RAGER, B., JESIONOWSKI, T., The effect of surface modification on physicochemical properties of recycled silica, *J. Mat. Sci.*, 1997, vol.32, pp. 1333-1339
- [LAP99] A. LAPRA, Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par la silice, Thèse de Doctorat Chimie Physico-chimie Polymères, Paris : Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 1999
- [LEB 01] J-L LEBLANC, Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 627-687
- [LEB 96] J. LEBLANC, Rhéologie des élastomères et leur mise en forme, Artel, Namur, 1996
- [LEB 08] M. LEBOEUF, N. GHAMRI, B. BRULÉ, T. COUPEZ, B. VERGNES - Influence of mixing conditions on rheological behavior and electrical conductivity of polyamide filled with carbon Black - *Rheologica Acta*, 2008, 47, 201-212

- [LEG 98] A. LEGRAND, The surface properties of silicas, John Wiley and Son LTD, New York, 1998
- [LEO 90] A. Leonov, 1990, On the rheology of filled polymers, *J.Rheol* 34(7)
- [LEV 97] P. LEVRESSE, D. L. FEKE, I. MANAS-ZLOCZOWER, Analysis of the formation of bound poly(dimethylsiloxane) on silica, PII: S0032-3861(1997)10194-X
- [LOP 05] LOPEZ, B.L., PEREZ, L.D., MESA, M., SIERRA, L., DEVAUX, E., CAMARGO, M., CAMPAGNE, C., GIRAUD, S., Use of mesoporous silica as a reinforcing agent in rubber composites *e-Polymers*, 2005, n°18
- [MAE 06] M. MAEBAYASHI, M. ENDO, T. MATSUOKA, S. KODA, Y. ISONO, Acoustic analysis of bound rubber formed in silica/SBR composites, *Ultrasonics* 44 (2006) e1101–e1104
- [MAE 06] M. MAEBAYASHI, M. ENDO, T. MATSUOKA, S. KODA, Y. ISONO, Acoustic analysis of bound rubber formed in silica/SBR composites, *Ultrasonics* 44 (2006) e1101–e1104
- [MAN 89] MANAS-ZALOCZOWER, D.L. FEKE, Analysis of Agglomerate Separation in Linear Flow Fields, *Int. Polymer Process.* II, 185 (1989)
- [MAN 97] MANAS-ZLOCZOWER, Analysis of mixing in polymer processing equipment *Rheology Bulletin*, 1007, 66(1), pp. 5-8
- [MAT 04] G. MATHEW, M.-Y. HUH, J. M. RHEE, M.-H. LEE, C. NAH, Improvement of properties of silica-filled styrene-butadiene rubber composites through plasma surface modification of silica, *Polym. Adv. Technol.* 2004; 15: 400–408
- [MEI 74] B.MEISSNER, Molecular Mechanisms of Failure in Polymer Nanocomposites, *J. Polym. Sci.*, 18, 2483 (1974)
- [MEI 74] B. MEISSNER, Theory of bound rubber. *J Appl Polym Sci* 1974;18:2483-91
- [MEI 93] B. MEISSNER, Bound rubber theory and experiment. *J Appl Polym Sci* 1993;50:285±92
- [MEL 02] P. Mele, S. Marceau, D Brown, Y. Puydt, N-D Alberola, Reinforcement effects in fractal-structure filled rubber, *Polymer* 43 (2002) 5577–5586
- [MIC 02] MICHELIN, Tout sur le pneu, Manufacture française des pneumatiques Michelin, Clermont Ferrand, 2002
- [MOH 05] M. MOHSEN, M.H. ABD-EL SALAM, A. ASHRY, A. ISMAIL, H. ISMAI, Positron annihilation spectroscopy in carbon black-silica-styrene butadiene rubber (SBR) composites under deformation, *Polymer Degradation and Stability* 87 (2005) 381e388
- [NIC 04] D. NICHETTI, Determination of mechanical properties of silica composites using a curing kinetic model, *European Polymer Journal* 40 (2004) 2401–2405

- [NID 03] NIDEROST, K. J., WALTERS, M. H., Cord reinforced elastomers, Comprehensive composite materials, 2003, chap. 2.03, pp. 77-105
- [OLA 10] B. OLALLA, Analyse des mécanismes de dispersion élémentaires et globaux de charges minérales dans des polymères : influence de la rhéologie et de la structure de la matrice. Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne (2010)
- [OTT 05] OTTO, S., MALLET, J., CANTALOUBE, B., Experimental evaluation of an innovative rotor geometry on a tangential internal mixer, International conference: European Rubber Research, Paderborn, Germany, January 25-26, 2005
- [PAR 03] S.PARK, K. CHO, Filler elastomer interactions : influence of silane coupling agent on crosslink density and thermal stability of silica rubber composites, Journal of Colloid and Interface Science 267 (2003) 86–91
- [PAR 05] S-J. PARK, S-Y. JIN, S. KAANG, Influence of thermal treatment of nano-scaled silica on interfacial adhesion properties of the silica/rubber compositing, Materials Science and Engineering A 398 (2005) 137–141
- [PAY 62] A. R. PAYNE - The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I - Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6, 57-63
- [PAY 65] A. R. PAYNE - Effect of dispersion on the dynamic properties of filler-loaded rubbers - Journal of Applied Polymer Science, 1965, 9, 2273-2284
- [PER 06] L.D PEREZ, L-F GIRALDO, B-L. LOPEZ, M HESS, Reinforcing of Elastomers with Mesoporous Silica, Macromol. Symp. 2006, 245–246, 628–640
- [PLU 82] PLUEDDEMANN, E.P., Silane coupling agents, New York, Plenum Press, 1982
- [POM 03a] C. POMCHAITAWARD, I. MANAS-ZLOCZOWER, D.L. FEKE, Lattice Boltzmann simulation of capillary infiltration in agglomerates and beds of fine particles, Adv. Powder Technol., 14(3), 295-311 (2003)
- [POM 03b] C. POMCHAITAWARD, I. MANAS-ZLOCZOWER, D.L. FEKE, Investigation of the dispersion of carbon black agglomerates of various sizes in simple-shear flows, Chem. Eng. Sci. 58, 1859-1865 (2003)
- [POW 82] R.L. POWELL, S.G MASON, Dispersion by laminar flow, Amer. Inst. Chem. Eng. J., 28(2), 286 (1982)
- [RAM 04] RAMIER, J., Comportement mécanique d'élastomères chargés, Influence de l'adhésion charge-polymère, Influence de la morphologie, Thèse Doct. Génie Matériaux, Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004
- [REN 06] H. REN, Y. QU, S. ZHAO, Reinforcement of Styrene-Butadiene Rubber with Silica Modified by Silane Coupling Agents : Experimental and Theoretical Chemistry study, Chinese J. Chem. Eng., 14(1) 93-98 (2006)

- [REN 06] H. REN, Y. QU, S. ZHAO, Reinforcement of Styrene-Butadiene Rubber with Silica Modified by Silane Coupling Agents: Experimental and Theoretical Chemistry Study, Chinese J. Chem. Eng., 14(1) 93-98 (2006)
- [ROU 08] C. ROUX, Etude rhéologique des mécanismes de disersion de la silice dans des élastomères, Thèse Doctorat Science et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, 2008
- [ROU 89] P. W. ROUW, C. G. DE KRUIF, Adhesive hard-sphere colloidal disersions: Fractal structures and fractal growth in silica disersions, Phys. Rev. A 39, 5399-5408 (1989)
- [RUM 62] H. RUMPF, The strength of granules and agglomerates, Knepper, W.A. (Ed.), Agglomeration, Interscience, New York; pp. 379-418 (1962)
- [RWE 90] RWEI S.P., FEKE, D.L., MANAS-ZLOCZOWER, I., Observation of carbon black agglomerate disersion in simple shear flows, Polym. Eng. Sci., 1990, 30, pp. 701-706
- [RWE 91] RWEI S.P., FEKE, D.L., MANAS-ZLOCZOWER, I., Characterization of agglomerate disersion by erosion in simple shear flows, Polym. Eng. Sci., 1991, 31, pp. 558-562
- [SAE 04] P. SAE-OUI, U. THEPSUWAN, K. HATTHAPANIT, Effect of curing system on reinforcing efficiency of silane coupling agent, Polymer Testing 23 (2004) 397-403
- [SAE 05] SAE-OUI, P., SIRISINHA, C., HATTHAPANIT, K., THEPSUWAN, U., Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system, Polym. Testing, 2005, 24, pp. 439-446
- [SAE 05] P. SAE-OUI, C. SIRISINHA, K. HATTHAPANIT, U. THEPSUWAN, Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-224 in an efficient vulcanization system, Polymer Testing 24 (2005) 439-446
- [SAE 06] SAE-OUI, P., SIRINHA, C., THEPSUWAN, U., HATTHAPANIT, K., Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled poly(chloro)ene, European Polym. J., 2006, 42, pp. 479-486
- [SAI 83] C. SAINT-FLOUR, E. PAPIRER, Gas solid Chromatography, a quick method of estimating surface free energy variations by the treatment of short glass fibers, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 91, No. 1, January 1983
- [SCU 01] SCURATI, A., MANAS-ZLOCZOWER, I., FEKE, D.L., Influence of powder surface treatment on the disersion behaviour of silica into polymeric materials Rubber Chem. Technol., 2001, 75
- [SCU 02] A. SCURATI, D.L. FEKE, I. MANAS-ZLOCZOWER, Model and analysis of kinetics erosion in simple shear flows, Rubber Division Meeting, Savannah, Georgia, April 28<sup>th</sup> – May 1<sup>st</sup> (2002)
- [SEY 00] SEYVET, O., NAVARD, P., In situ study of the dynamics of erosion of carbon black agglomerates, J. Appl. Polym. Sci., 80, pp. 1627-1629 (2000)

- [SEY 00] O. SEYVET, P. NAVARD, Collision-induced dispersion of agglomerate suspensions in a shear flow, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, 1130–1133 (2000)
- [SEY 01] SEYVET, O., NAVARD, P., Collision-induced dispersion of agglomerate suspensions in a shear flow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**(5), 1130-1133 (2001)
- [SEY 99] O. SEYVET, Etude rhéologique de l'immixtion et de la dispersion d'agglomérats de silice en suspension dans des polymères, thèse de doctorat, Ecole nationale Supérieure des Mines de Paris, Sophia-Antipolis (1999)
- [SHE 95] E. SHENG, I. SUTHERLAND, R. H. BRADLEY, P. K. FRECKLEY, Effect of multifunctional additive on bound rubber in carbon black and silica filled natural rubbers, 0014-3057 (1995) 00107-7
- [SHI 08] S. SHIM, A. ISAYEV, Rheology and structure of recycled silica and poly(dimethyl siloxane) system, *Rheol. Acta* (2004) 43: 127–136
- [SHI 85] S. SHIGA, M. FURUTA, Processability of EPR in an internal mixer. II. Morphological changes of carbon black agglomerates during mixing, *Rubber Chem. Technol.*, 58, 1-22 (1985)
- [SMO 17] SMOLUCHOWSKI, M., Versuch einer mathematischen theorie des koagulationskinetischen kolloidaler lösungen, *Z. Phys. Chem.*, 1917, 129-168
- [STO 87] R.C. STONNATAG, W.B. RUSSEL, Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses. II. Theory, *J. Colloid Interface Sci.* 26, 2071 (1987)
- [SUE 83] Y. SUETSUGU, J. L. WHITE. - The influence of particle size and surface coating of calcium carbonate on the rheological properties of its suspensions in molten polystyrene - *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, 28, 1481-1501
- [SUZ 04] N. SUZUKI, M. ITO, F. YATSUYANAGI, Effects of rubber/filler interactions on deformation behavior of silica filled SBR systems, *Polymer* 46 (2005) 193–201
- [THO 04] C. THORNTON, L. LIU, How do agglomerates break?, *Powder Technol.*, 143-144, 110-116 (2004)
- [ULM 73] N. TOKITA, I. PLISKIN, The dependence of processability on molecular weight distribution of elastomers, *Rubber Chem. Technol.* 57(46) (1973).
- [ULM 74] Ulmer J. D., Hess W. M., Chirico V. E. - The effects of carbon black on rubber hysteresis - *Rubber Chemistry and Technology*, 1974, 47, 729
- [VAL 06] J. L. VALENTIN, P. POSADAS, A. MARCOS-FERNANDEZ, L. IBARRA, A. RODRIGUEZ, Effect of a fatty amine on processing and physical properties of SBR compounds filled with silane-silica particles, *J Appl Polym Sci* 99: 3222–3229, 2006
- [VAN 05] VAN DE POL, C., NIJMAN, G., Challenge in the Processing of Silica Filled Compounds on an Industrial Scale, International conference: European Rubber Research, Paderborn, Germany, January 25-26, 2005

- [VAN 95] VANSANT, E.F., VAN DER VOORT, P., VRANCKEN, K.C., Characterization and chemical modification of the silica surface, Amsterdam: Elsevier, 1996
- [VIG 98] V. VIGNAUX-NASSIET, A. ALLAL, J-P MONTFORT-Emulsion models and rheology of filled polymers, Eur. Polym. J. Vol. 34. 309-322 (1998)
- [VIL 56] DS. VILLARS, Studies on carbon black. III. Theory of bound rubber. J Polym Sci (1956) ; 21:257-71
- [WAG 97] M. WAGNER, A. VIDAL, Reinforcement of elastomers by fillers : Molecular mobility and specificity of interactions at the silica/styrene-butadiene rubber interface, Thèse nouveau doctorat, 97 MULH 0499
- [WAS 21] E.W Washburn, The dynamics of capillary flows, Physical Review 17, 273-283 (1921)
- [WEI 10] C. WEILER, M. WOLKENHAUER, M. TRUNK, P. LANGGUTH, New model describing the total dispersion of dry powder agglomerates, Powder Technol. 203, 248– 253 (2010)
- [WHI 06] J-L. WHITE, D. LIU, S-H BUMM, Development of dispersion in rubber-article compounds in internal and continuous mixers, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, 3940–3943 (2006)
- [WIN 86] H. WINTER H., F. CHAMBON – Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point – Journal of Rheology, 1986, 30, 367-382
- [WU 08] Y-P. WU, Q-S. ZHAO, S-H. ZHAO, L-Q. ZHANG, The influence of in situ modification of silica on filler network and dynamic mechanical properties of silica-filled solution styrene-butadiene rubber, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108, 112–118 (2008)
- [XIE 10] Y. XIE, C. HILL, Z. XIAO, H. MILITZ, C. Mai, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, Composites: Part A 41 (2010) 806–819
- [YAM 97] H. YAMADA, I. MANAS-ZLOCZOWER, D.L. FEKE, Influence of matrix viscosity and interfacial properties on the dispersion kinetics of carbon black agglomerates, Powder Technol. 92, 163-169 (1997)
- [YAM 98] H. YAMADA, I. MANAS-ZLOCZOWER, D.L. FEKE, The influence of the matrix viscosity and interfacial properties on the dispersion kinetics of carbon black agglomerates, Rubber Chem. Technol., 71, 1-16 (1998)
- [ZAC 09] A. ZACCONE, M. SOOS, M. LATTUADA, H. WU, M.U. BÄBLER, M. MORBIDELLI, Breakup of dense colloidal aggregates under hydrodynamic stresses, Physical Review E79, 061401 (2009)

